

*Dedicato a
mio zio Gianfranco.*

INDICE

Capitolo 1. INTRODUZIONE	2
1.1 Leganti carbenici N-eterociclici	2
1.2 Complessi con leganti dicarbenici N-eterociclici	2
1.3 Leganti dicarbenici N-eterociclici anionici	6
1.4 Leganti carbenici NHC-P	10
Capitolo 2. SCOPO DELLA TESI	13
Capitolo 3. RISULTATI E DISCUSSIONE	15
3.1 Complessi metallici con il legante dicarbenico anionico a ponte BH ₂	15
3.2 Complessi metallici con il legante dicarbenico anionico a ponte triazina	17
3.3 Complessi metallici con leganti NHC-P	25
3.3.1 Complessi di oro(I) con leganti NHC-P	26
3.3.2 Determinazione ai Raggi X delle strutture dei complessi di oro(I)	29
3.3.3 Prove preliminari di ossidazione dei complessi di oro(I) con leganti NHC-P con bromo	32
3.3.4 Complessi di rame(I) con leganti NHC-P e prove catalitiche	34
Capitolo 4. CONCLUSIONI	37
Capitolo 5. PARTE SPERIMENTALE	39
5.1 STRUMENTAZIONE	39
5.2 REAGENTI E SOLVENTI	40
5.3 SINTESI DEI PRECURSORI DEI LEGANTI	41
5.4 SINTESI DEI COMPLESSI CON IL LEGANTE DICARBENICO A PONTE BH ₂	43
5.4.1 Sintesi di bis(4-benzil-1,2,4-triazol-4-io-1-yl)diidrobato diargento(I) (1a)	43
5.4.2 Sintesi di bis(4-benzil-1,2,4-triazol-4-io-1-yl)diidrobato dioro(I) (1b)	43

5.5 SINTESI DEI COMPLESSI CON IL LEGANTE A PONTE 1,3,5-TRIAZINICO ...	44
5.5.1 Sintesi di di-[4,6-bis(1-tert-butilimidazolio-3-yl)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]-diargento(I) (2a)	44
5.5.2 Sintesi di di-[4,6-bis(1-tert-butilimidazolio-3-il)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]dioro(I) (2b)	44
5.5.3 Sintesi di di-[4,6-bis(1-tert-butilimidazolio-3-yl)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]dirame(I) (2c)	45
5.5.4 Sintesi di di-[4,6-bis(1-tert-butilimidazolio-3-il)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]tetrabromo-dioro(III) (2d)	45
5.5.5 Sintesi di Di-[4,6-bis(1-tert-butilimidazolio-3-yl)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]diiridio(III) (2e)	45
5.6 SINTESI DI COMPLESSI CON I LEGANTI CARBENICI NHC-P	46
5.6.1 Sintesi dei complessi di oro(I) con leganti NHC-P	47
5.6.2 Sintesi dei complessi di rame(I) con leganti NHC-P	49
5.6.3 Prove preliminari di ossidazione dei complessi di oro(I) con leganti NHC-P in tubo NMR con bromo	51
5.6.4 Determinazione ai raggi X delle strutture dei complessi Im-Au e TriEt-Au	51
5.7 REAZIONE DI TRASFER DI NITRENE.....	53
5.7.1 Aziridinazione di stirene	53
5.7.2 Reazioni di inserzione di nitrene nel legame C-H	53
Capitolo 6. BIBLIOGRAFIA	55

Capitolo 1. INTRODUZIONE

1.1 Leganti carbenici N-eterociclici

I carbeni N-eterociclici (NHC) (**Figura 1**) sono una delle classi di leganti che ha maggiormente attratto l'interesse dei chimici metallorganici nell'ultimo decennio. Nonostante i primi esempi di carbeni N-eterociclici risalgano agli anni '60, questi leganti furono sintetizzati ed isolati per la prima volta da Arduengo et al. nel 1991^[1], utilizzando come precursori sali di imidazolio con gruppi molto ingombranti come sostituenti agli atomi di azoto (es. adamantile). Dopo questa data sono stati isolati e caratterizzati una grande varietà di leganti NHC funzionalizzati in modo diverso.

I carbeni N-eterociclici sono composti del carbonio divalente, che presentano notevole stabilità a causa dell'inclusione del carbonio carbenico in una struttura ciclica, e in particolare per la presenza in α ad esso di almeno un atomo di azoto. Gli atomi di azoto attraggono densità elettronica σ stabilizzando il doppietto elettronico del carbene di singoletto (effetto induttivo) e contemporaneamente donano densità elettronica dal loro orbitale p pieno verso l'orbitale p vuoto del carbonio carbenico (effetto mesomerico) (**Figura 1B**). Il carbene è ulteriormente stabilizzato dalla presenza di sostituenti ingombranti agli atomi di azoto in posizione 1 e 3 che diminuiscono la possibilità di formazione di una enetetrammina (per reazione di coupling tra due unità carbeniche con formazione di legame C=C).

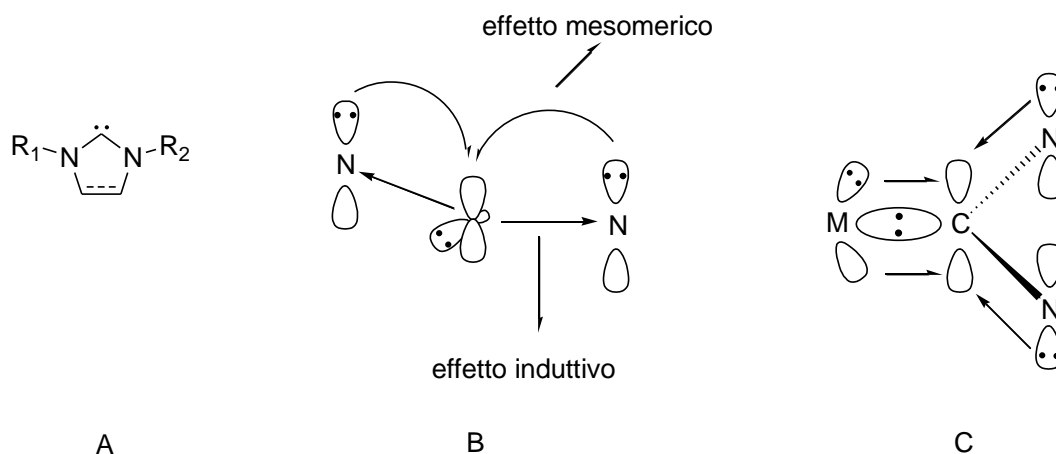


Figura 1: A) carbene N-eterociclico generico, B) effetti stabilizzanti di un carbene N-eterociclico, C) schema del legame metallo-carbonio in un complesso.^[2]

Il legame metallo-carbonio (**Figura 1C**) è possibile grazie ad una σ -donazione del doppietto del carbonio carbenico al centro metallico, mentre è stato dimostrato che una eventuale retrodonazione π dal metallo al carbonio carbenico è trascurabile.

Oggi questi leganti sono riconosciuti come una valida alternativa ai leganti classici basati su atomi donatori al fosforo e all'azoto. I leganti carbenici N-eterociclici hanno proprietà coordinanti simili alle trialchilfosfine, ma i relativi complessi metallici presentano un numero di vantaggi superiore rispetto ai corrispondenti complessi fosfinici, quali: i) alta stabilità anche in condizioni drastiche (elevata temperatura ed ambiente acido), ii) buona stabilità in ambienti ossidanti (a differenza delle fosfine, che tendono ad ossidarsi), iii) scarsa tendenza a dissociare, dato che il legame NHC-M è piuttosto forte (rispetto a quella del legame metallo-fosforo) e per questo è possibile evitare un eccesso di legante.^[3]

I leganti carbenici N-eterociclici grazie alle loro caratteristiche sono in grado di coordinarsi sia a metalli hard che soft, formando quindi dei sistemi molto versatili.

Sebbene nel corso degli ultimi anni sia stato sintetizzato un numero elevato di leganti NHC e dei corrispondenti complessi metallici, la maggior parte degli esempi riportati riguarda leganti monocarbenici.^[4]

1.2 Complessi con leganti dicarbenici N-eterociclici

In questi ultimi anni comunque l'utilizzo di leganti dicarbenici N-eterociclici per la sintesi di nuovi complessi è in aumento; il motivo principale è l'incremento di stabilità dei complessi risultanti, dovuta principalmente all'effetto chelato del legante, che rende più difficile la dissociazione del legante stesso in soluzione. I leganti di-NHC non danno solo complessi metallici più stabili ma sono interessanti anche perché è possibile modularne le proprietà steriche ed elettroniche, modificando un maggior numero di sostituenti rispetto ai monocarbeni.

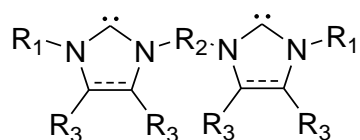


Figura 2: schema generale di un dicarbene dove R_1 : sostituenti agli azoti esterni, R_2 : linker, R_3 : sostituenti ai carboni dell'anello imidazolidenico.

In particolare (**Figura 2**), i sostituenti agli atomi di azoto esterni (R_1) modificano principalmente le proprietà steriche del legante, con un effetto minoritario sulla donazione degli elettroni. La natura del linker (R_2) determina la possibilità di formare complessi con il legante dicarbenico coordinato in maniera chelata su un unico centro metallico o a ponte fra più centri metallici; nel caso di una coordinazione chelata, la rigidità e la lunghezza del ponte fra le due unità carbeniche modifica in maniera significativa l'angolo di chelazione. Infine i sostituenti ai carboni in posizione 4 e 5 dell'anello imidazolidenico (R_3) contribuiscono a modificare le proprietà elettroniche del legante.^[5]

Questa versatilità rende quindi i leganti dicarbenici molto interessanti. Di seguito vengono riportati e discussi a titolo di esempio alcuni leganti dicarbenici N-eterociclici e i relativi complessi presenti in letteratura (**Figura 3**).

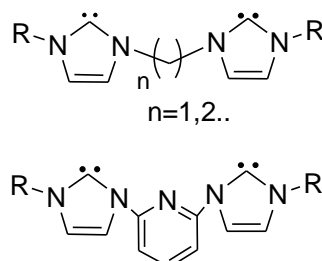


Figura 3: rappresentazione di alcuni leganti dicarbenici riportati in letteratura.^{[5][6]}

Questi tipi di leganti sono largamente impiegati per la sintesi di complessi sia mono- che dinucleari. La formazione di un tipo di complesso rispetto all'altro dipende dalla natura del ponte fra le unità carbeniche e dal tipo di centro metallico utilizzato.^[5,7]

La geometria di coordinazione con centri metallici in configurazione elettronica d^{10} (es. Ag(I), Cu(I) e Au(I)) è prevalentemente di tipo lineare; questo impone che la coordinazione di un legante dicarbenico simile a quelli appena descritti avvenga a ponte fra due centri metallici, non essendo il ponte sufficientemente lungo da permettere alle due unità carbeniche di legarsi ad un unico metallo. Ad esempio, i complessi dicarbenici di Ag(I) (**Figura 4**) sono molto studiati poiché sono un utile reagente per la sintesi di complessi carbenici di altri metalli di transizione (es. Au(I), Cu(I), Pd(II), Pt(II), Ir(III) e Ru(II)) attraverso reazioni di trasferimento del legante dicarbenico dall'argento al secondo centro metallico. Inoltre essi presentano notevoli proprietà e molteplici applicazioni in medicina, come antibatterici^[8], nell'ambito dei nano-materiali^[9] e della catalisi organica^[10].^[7,11]

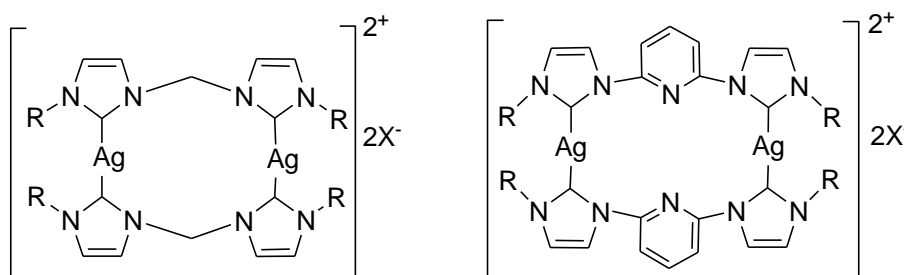


Figura 4: esempi di complessi di argento(I) con leganti dicarbenici N-eterociclici.^[2]

Anche i complessi di Au(I) e Au(III) sono molto interessanti per le loro applicazioni come anticancerogeni^[12] e antibiotici^[13]. Inoltre nei complessi di Au(I) (**Figura 5**) la vicinanza dei due centri metallici, imposta dal legante dicarbenico a ponte, consente l'instaurarsi di interazioni aurofiliche fra i due centri di oro. Questa caratteristica (aurofilicità) oltre a rendere il complesso più stabile, gli conferisce proprietà di luminescenza, permettendo la sua

applicazione in sensori e sonde mediche. L'aurofilicità è un fenomeno strutturale, dove effetti sterici e elettronici permettono che la distanza metallo-metallo sia sensibilmente più corta (tra 2.7 e 3.3 Å) rispetto alla somma dei raggi di van del Waals (3.7 Å).^[14]

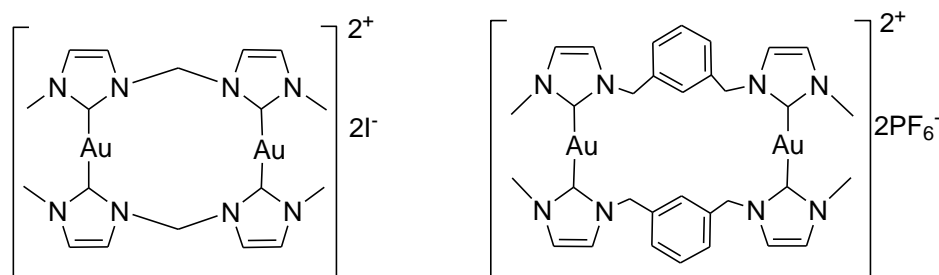


Figura 5: esempi di complessi di oro(I) con leganti dicarbenici N-eterociclici.^[16]

Nel caso di centri metallici con configurazione elettronica diversa dalla d^{10} , la coordinazione chelata o a ponte del legante dicarbenico viene influenzata dai sostituenti agli atomi di azoto o dalla natura del ponte fra le unità carbeniche (**Figura 6**).^[15]

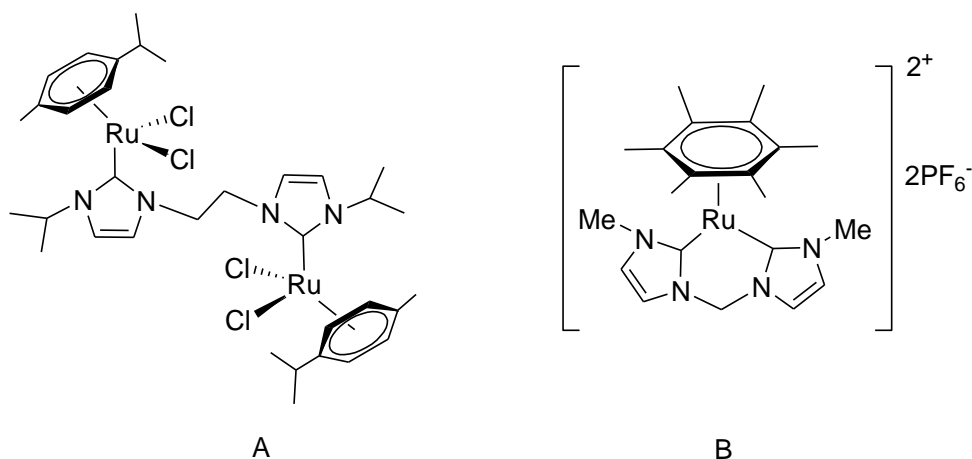


Figura 6: esempi di complessi di Ru(II) con leganti dicarbenici a ponte (A) e chelati (B).^[16]

Come accennato in precedenza, la presenza di un legante dicarbenico conferisce al complesso una maggiore stabilità e questo rappresenta un notevole vantaggio per le possibili applicazioni catalitiche dei complessi risultanti.

Ad esempio, i complessi di palladio(II) con leganti dicarbenici coordinati (**Figura 7**) presentano una attività catalitica superiore nella reazione di idroarilazione di alchini (**Figura 8**) rispetto al complesso con un legante monocarbenico.^[17]

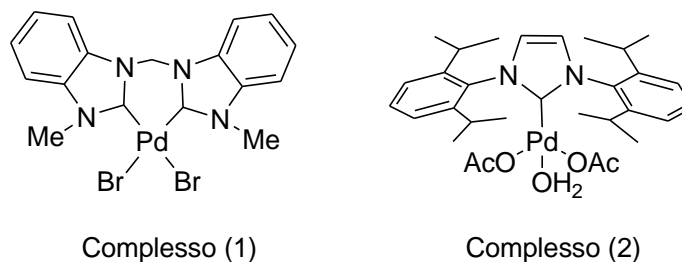


Figura 7: complessi carbenici N-eterociclici di Pd(II). Utilizzati come catalizzatori nella reazione di idroarilazione di alchini

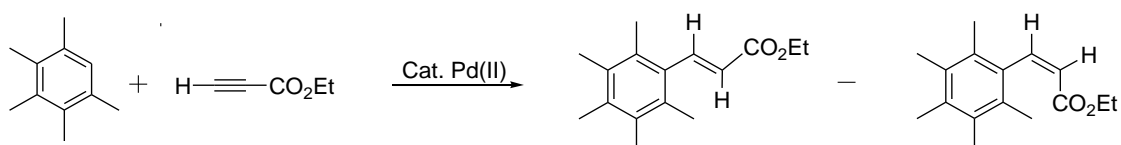


Figura 8: reazione di idroarilazione tra pentametilbenzene ed etil propiolato.

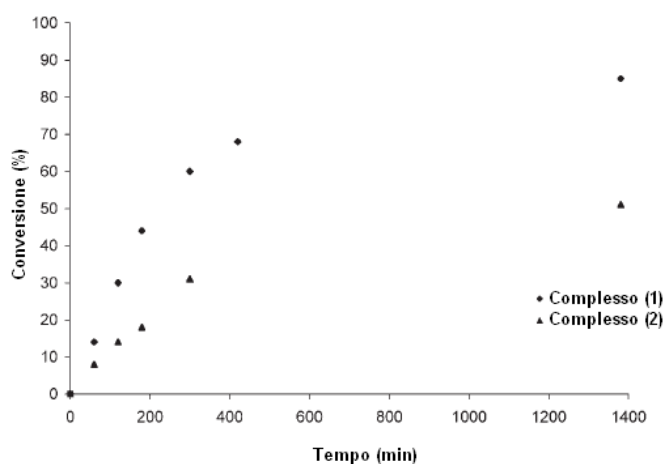


Figura 9: conversione (%) contro tempo della reazione tra pentametilbenzene ed etil propiolato catalizzata dai complessi (1) e (2) descritti in Figura 7.

Anche il complesso dinucleare di rame raffigurato in **Figura 10** è più attivo nella reazione di aziridinazione (**Figura 11**) rispetto al complesso monocarbenico [CuCl(IPr)].^[18]

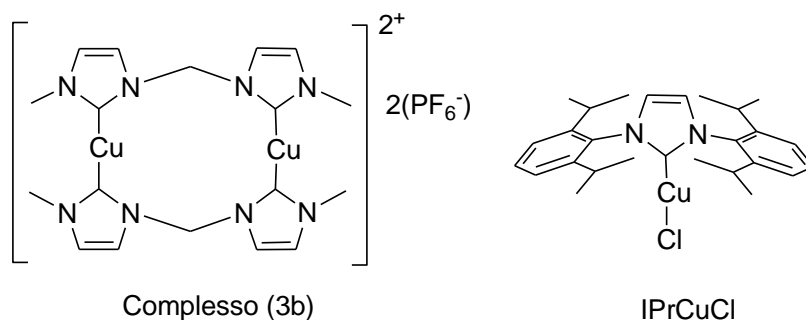


Figura 10: complessi carbenici di Cu(I) utilizzati come catalizzatori nella reazione di aziridinazione di olefine

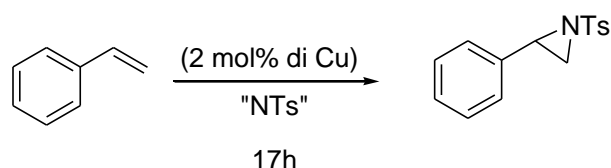


Figura 11: reazione di aziridinazione di stirene catalizzata da complessi di Cu(I).

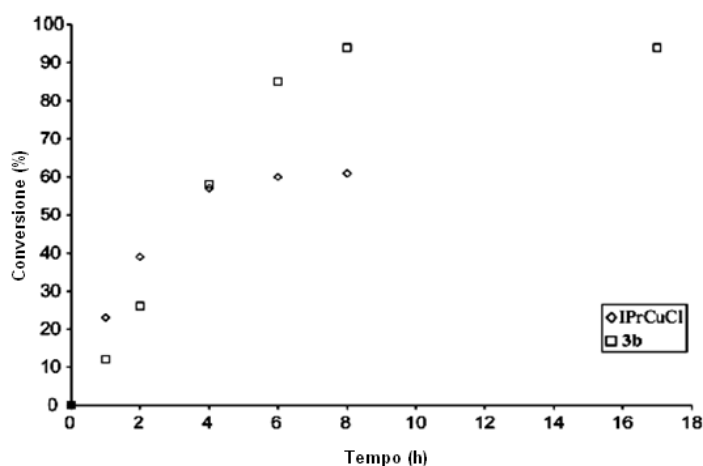


Figura 12: conversione (%) contro tempo nella reazione di aziridinazione di stirene con PhI=NTs catalizzata dal complesso (3b) e da [CuCl(IPr)].

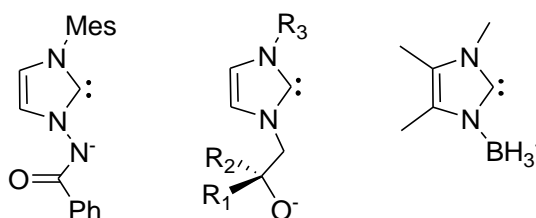
1.3 Leganti dicarbenici N-eterociclici anionici

Come accennato in precedenza il numero di studi sulle proprietà di coordinazione di leganti dicarbenici è in continuo aumento. La maggior parte dei lavori finora riportati in letteratura riguarda però leganti dicarbenici neutri, ovvero con le due unità carbeniche collegate da un ponte alchilico o arilico, simile a quelli riportati nel paragrafo 1.2. Sarebbe interessante invece operare con leganti dicarbenici anionici: data la presenza di una carica negativa localizzata tipicamente nella molecola spaziatrice tra i due anelli carbenici, si dovrebbero ottenere complessi neutri (ad esempio con Cu(I), Ag(I) e Au(I)), che potrebbero presentare

caratteristiche di struttura, solubilità, luminescenza, etc... diverse rispetto ai complessi con leganti dicarbenici neutri.^[19]

Nel confronto con i leganti neutri, questi leganti conferiscono ai complessi una superiore stabilità termica^[20] e i complessi risultanti possono venire utilizzati come catalizzatori per reazioni di polimerizzazione e oligomerizzazione di alcheni.^[21] Infine nella formazione di complessi, con la presenza di una carica negativa sul legante, si ha la formazione di un legame metallo-NHC più forte.^[19]

Mentre in letteratura sono riportati diversi esempi di leganti monocarbenici anionici (**Figura 13**), quelli con due unità carbeniche sono ancora piuttosto limitati (**Figura 14**).



R1, R2, R3 = alchile, arile

Figura 13: esempi di leganti monocarbenici anionici.^[19,22,23]

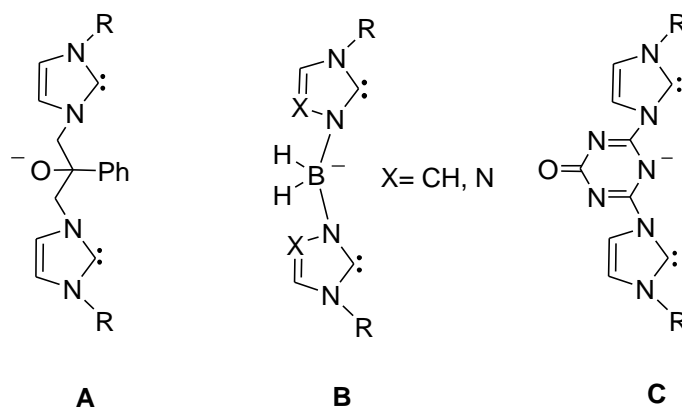


Figura 14: leganti dicarbenici anionici presenti in letteratura.^[24,25,26]

Il legante di tipo **A** rientra nella classe dei leganti pincer, ovvero quei leganti dicarbenici anionici che occupano tre siti di coordinazione perché anche la funzionalità anionica (in questo caso un atomo di ossigeno O⁻, ma potrebbe essere anche un gruppo NH⁻) si coordina al centro metallico.^[25] Se invece ci si limita ai leganti dicarbenici anionici in senso stretto, ovvero leganti in grado di occupare solo due siti di coordinazione e in cui gli atomi donatori sono solo i due atomi di carbonio carbenici, il numero di studi si limita ai leganti di tipo **B** e **C**. Nel resto del paragrafo l'attenzione verrà quindi principalmente rivolta a questi due tipi di leganti e ai relativi complessi metallici presenti in letteratura.^[25,26]

In particolare i leganti dicarbenici a ponte BH_2 (tipo **B**) vengono spesso paragonati, come geometria di coordinazione, ai bis-pirazolil-borati e all'anione acetilacetionato (**Figura 15**); è stato però dimostrato che la loro capacità elettron-donatrice di tipo σ è superiore a quella dei leganti anionici bidentati appena citati. ^[27]

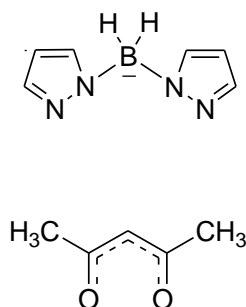


Figura 15: bis-bispirazolil-borato e anione acetilacetionato.

I bis(imidazol-2-ilidene)borati sono stati introdotti da Fehlhhammer et al. solo nel 2001; da allora sono stati sintetizzati diversi complessi a base di Li(I), Ca(II), Sr(II), Ir(I), Rh(I), Ni(II), Pd(II) e Pt(II) (**Figura 16**).

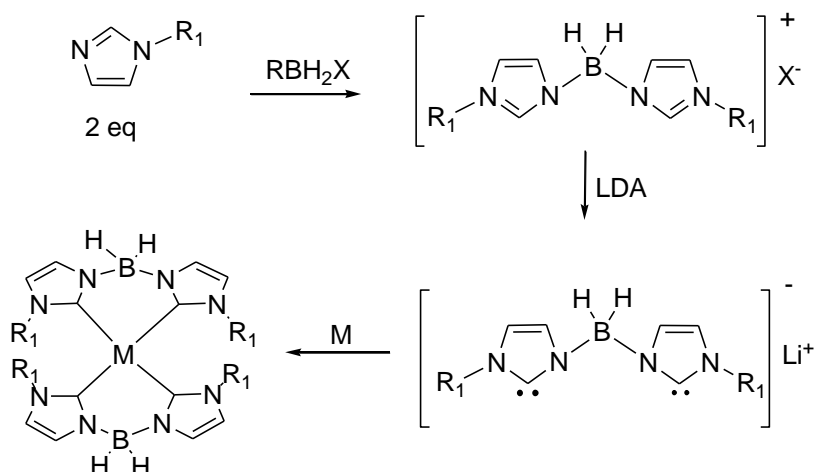


Figura 16: reazione di sintesi dei complessi mononucleari con leganti bis(imidazolil-2-iliden)borati.

In linea del tutto generale questo tipo di complessi si sintetizza per reazione del sale di diimidazolio con una base forte (es. litio diisopropilammide) in presenza di un opportuno precursore metallico. Affinché le reazioni avvengano con buone rese è necessario lavorare in ambiente inerte e in assenza di tracce di acqua. ^[28]

Gli studi con i bis(1,2,4-triazol-5-ilidene)borati sono invece molto più limitati e sono noti solo i complessi di Ag(I), Au(I) e Pd(II). In questo caso la reazione di sintesi dei complessi metallici avviene in due stadi: i) reazione del sale di ditriazolio con Ag_2O per dare il complesso dicarbenico dinucleare di Ag(I) (**Figura 17**) e ii) successiva transmetallazione del legante dicarbenico dall'argento al secondo centro metallico (oro(I) o palladio(II)) (**Figura 18**).

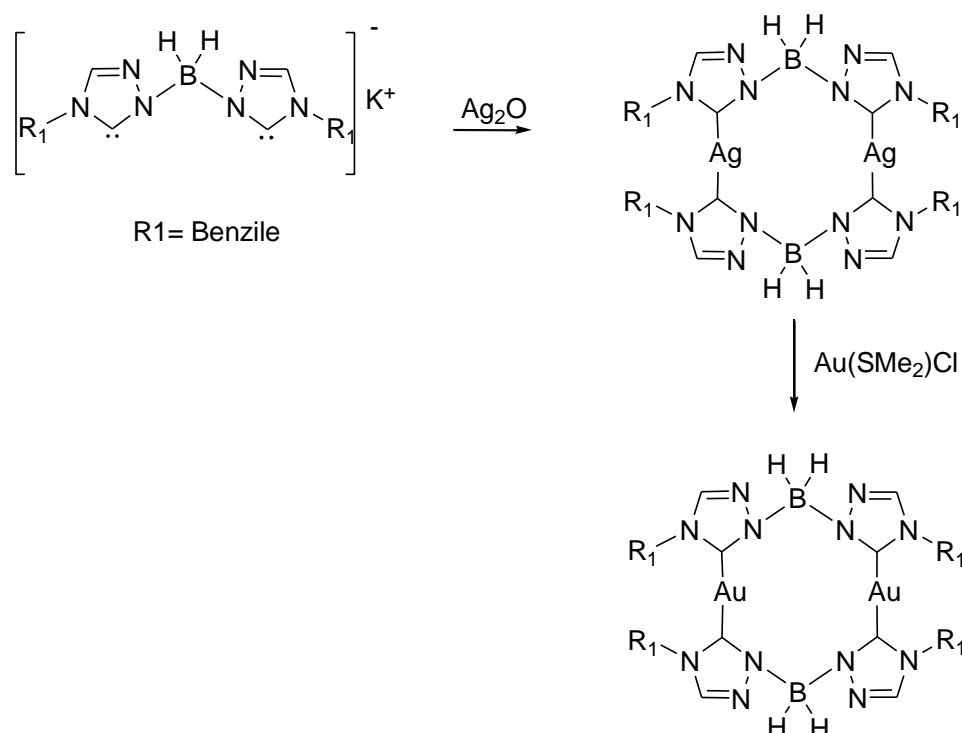
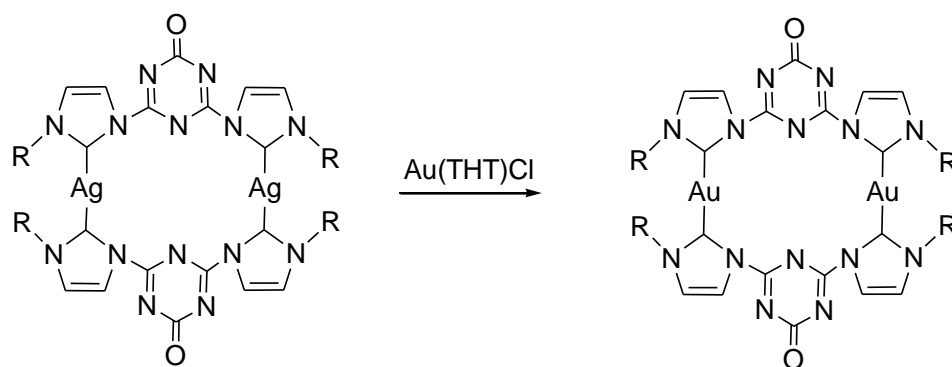


Figura 17: reazione di sintesi dei complessi con leganti bis(1,2,4-triazolil-5-iliden)borati.

La transmetallazione del legante carbenico dal corrispondente complesso di argento è una procedura molto utilizzata, perché la reazione con l'ossido di argento avviene in condizioni di reazione molto blande, non necessita di particolari attenzioni per quanto riguarda le condizioni di reazione (ambiente inerte e presenza di acqua) e soprattutto non si ha la formazione di prodotti secondari.^[29]

La stessa strategia sintetica è ad esempio utilizzata anche per la sintesi di complessi dicarbenici con il legante di tipo **C**, a ponte triazina.^[30]



R = *ter*butile, isopropile,
cicloesile e mesitile.

Figura 18: reazione di transmetallazione dal complesso di argento(I) al rispettivo di oro(I).

1.4 Leganti carbenici NHC-P

I leganti fosfinici sono stati per molti anni una delle classi di leganti più in uso in chimica di coordinazione. Tutti i metalli di transizione, sono in grado con questi leganti di formare complessi ma, come è stato già accennato in precedenza, questi ultimi presentano delle problematiche, legate soprattutto alla loro bassa stabilità in condizioni di reazione drastiche (ad esempio ambiente ossidante).^[31]

Molto spesso i leganti carbenici NHC vengono paragonati alle trialchilfosfine come proprietà coordinanti, anche se le caratteristiche steriche sono molto differenti. Per questo motivo non stupisce che negli ultimi anni si siano combinate le proprietà dei due tipi di leganti, sviluppando dei leganti misti NHC-fosfina (NHC-P).^[4]

In letteratura sono già presenti alcuni esempi (**Figura 19**); in generale il ponte fra l'anello imidazol-ilidenico e l'atomo di fosforo è costituito da almeno un atomo di carbonio.^[32]

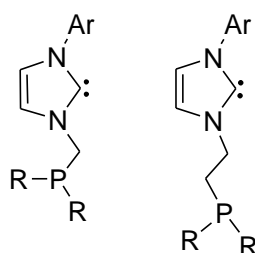


Figura 19: leganti monocarbenici funzionalizzati con fosfine presenti in letteratura

La presenza di uno o più atomi di carbonio del ponte rende questi leganti abbastanza flessibili, così che si coordinano spesso in maniera chelata a centri metallici come Pd(II), Ru(II), Ir(III) e Rh(III).^[33,34]

Una classe di leganti ancora poco studiata è rappresentata dagli azol-ilideni fosforilati in cui è presente un legame diretto N-P (**Figura 20**).

Questi leganti sono neutri, bidentati e asimmetrici e dovrebbero presentare una σ -donazione molto forte al centro metallico. Sono inoltre caratterizzati da una distanza molto corta tra i due gruppi donatori (P e atomo di carbonio carbenico) così che, in linea di principio, dovrebbe essere favorita la coordinazione a ponte rispetto a quella chelata. Anche in questo caso, così come per i leganti dicarbenici riportati in precedenza, il numero di parametri che possono essere variati per modificare le proprietà elettron donatrici del legante stesso sono diversi e in particolare: i) il sostituyente R all'atomo di azoto dell'eterociclo; ii) i sostituenti R₁ all'atomo di fosforo; iii) la natura dell'eterociclo, così come i sostituenti in posizione 4 e 5 dell'anello stesso.^[35]

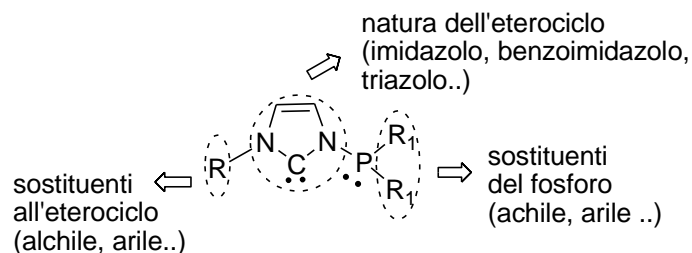
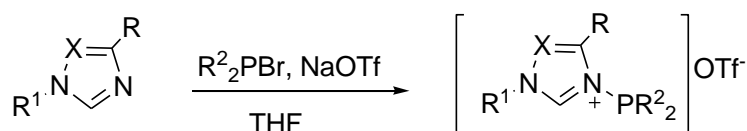


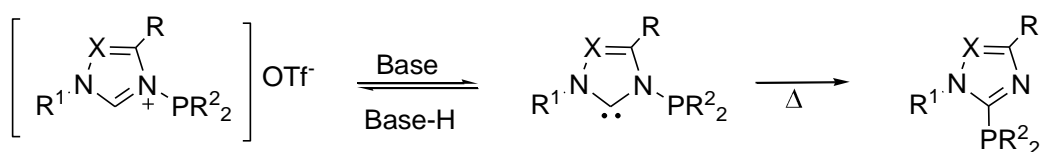
Figura 20: schema generale di un legante P-NHC.

I sali di azolio precursori di questi leganti possono essere ottenuti per reazione dell'azolo con R_2PBr in presenza di NaOTf in THF (**Figura 21**); è stato dimostrato che i derivati con alogenuro anziché triflato come controanione sono piuttosto instabili e per questo è necessario utilizzare NaOTf nell'ambiente di reazione.



X= CH o N

Figura 21: reazione di sintesi dei precursori dei leganti, con metatesi di anione.



X= CH o N

Figura 22: reazione di formazione del carbene per reazione con una base forte e successiva evoluzione spontanea ad alta temperatura con migrazione del gruppo fosfinico.

E' stato poi recentemente riportato che in presenza di una base forte avviene la formazione del carbene (in posizione 2 per l'imidazolo, in 5 per il triazolo), che però è piuttosto instabile e tende facilmente ad evolvere, soprattutto ad alta temperatura, verso la migrazione del gruppo fosfinico dall'atomo di azoto al carbonio carbenico, secondo il meccanismo riportato nella **Figura 22**.

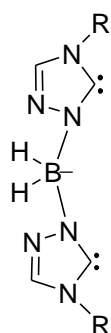
Il fatto che il carbene non sia molto stabile e soprattutto le limitazioni dovute al fatto che è necessario lavorare a basse temperature, ha fatto sì che la chimica di coordinazione di questi derivati carbenici sia ancora pressoché inesplorata.^[36]

Capitolo 2. SCOPO DELLA TESI

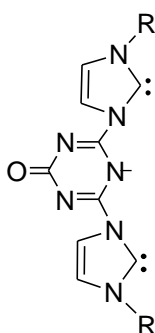
Come già accennato nella parte introduttiva i complessi carbenici di metalli di transizione sono stati ampiamente studiati in questi ultimi anni e hanno trovato applicazione in diversi settori quali per esempio la sintesi organica come catalizzatori omogenei, o la medicina come antibiotici ed anticancerogeni.

Nel gruppo di ricerca presso cui è stato svolto questo lavoro di tesi ci si occupa da anni della sintesi, caratterizzazione e applicazione in catalisi di complessi di- e tri-carbenici di palladio(II), platino(II), rame(I), oro(I), oro(III) e argento(I). Le caratteristiche del centro metallico possono essere modulate variando il tipo di legante policarbenico coordinato, in particolare possono essere variate la lunghezza e la natura del ponte fra le unità carbeniche e le proprietà steriche ed elettroniche dei loro sostituenti. In questi studi è stato dimostrato anche che i leganti policarbenici conferiscono ai complessi un'elevata reattività e stabilità in condizioni di reazione drastiche.

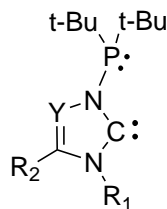
L'obiettivo principale di questa tesi di Laurea è la sintesi e caratterizzazione di nuovi complessi di metalli di transizione con leganti carbenici, del tipo riportato in figura.



1



2



Im: R1= Me; R2= H; Y= CH
TriEt: R1= Et; R2= Ph; Y= N
TriPr: R1= i-Pr; R2= Ph; Y= N

Come accennato nell'introduzione in letteratura sono presenti pochi esempi di complessi dicarbenici con leganti anionici e ancora meno con leganti fosfinocarbenici.

I leganti dicarbenici anionici differiscono da quelli neutri per la carica negativa presente nel gruppo a ponte tra i due anelli eterociclici.

I leganti NHC-P che verranno presi in esame sono caratterizzati da una funzione carbenica e una fosfinica legate direttamente da un legame N-P.

I complessi verranno sintetizzati utilizzando procedure di sintesi già ottimizzate in precedenti lavori, per leganti dicarbenici simili.

Ci si occuperà della sintesi di:

- Complessi di argento(I) per reazione del sale di azolio precursore del legante carbenico con Ag_2O
- Complessi di oro(I), iridio(III) e rame(I) per reazione di transmetallazione del legante carbenico dal complesso di argento(I).
- Complessi di oro(III) per addizione ossidativa di bromo ai rispettivi complessi di oro(I).

I complessi sintetizzati verranno caratterizzati mediante spettroscopia ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, spettrometria di massa (ESI-MS), analisi elementare e quando possibile determinazione della struttura ai raggi X su monocristallo.

Inoltre si intende valutare le proprietà catalitiche dei complessi di rame(I) in reazioni di transfer di nitrene. Si intende verificare l'efficienza catalitica di questi complessi nelle reazioni di aziridinazione ed inserzione C-H da parte di un frammento nitrenico; l'attività catalitica verrà confrontata con quella di complessi dicarbenici di rame(I) studiati in lavori precedenti, per verificare se esiste una correlazione struttura/attività.

Capitolo 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Lo scopo di questo lavoro di tesi era avviare uno studio sulle possibili nuove metodiche di sintesi di complessi di metalli di transizione con leganti dicarbenici. Ci si è concentrati in particolare su due classi di leganti (**Figura 23**), ancora poco utilizzate in letteratura, ovvero:

- leganti dicarbenici anionici;
- leganti carbenici funzionalizzati con gruppi fosfinici (NHC-P).

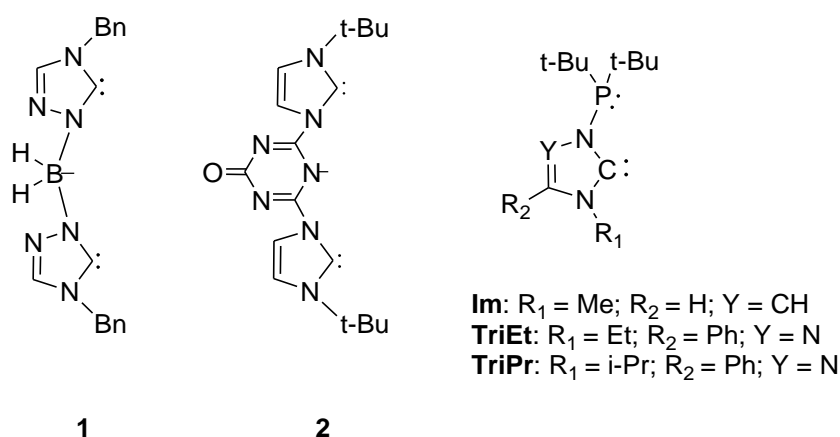


Figura 23: leganti dicarbenici anionici (**1** e **2**) e fosfinocarbenici (NHC-P) utilizzati in questo lavoro di tesi

È possibile anticipare che i risultati ottenuti con i leganti dicarbenici anionici sono stati piuttosto difficili da interpretare, soprattutto per quel che riguarda il legante a ponte BH_2 , e quindi sono stati nel complesso poco soddisfacenti.

Invece i risultati ottenuti con i leganti NHC-P sono molto interessanti e hanno fornito indicazioni importanti su come sviluppare in futuro un approccio alla sintesi di complessi con metalli di transizione diversi rispetto a quelli utilizzati in questo lavoro (Cu, Ag, Au).

Considerando questi aspetti, si è ritenuto di discutere i risultati suddividendo le prove per tipo di legante impiegato.

3.1 Complessi metallici con il legante dicarbenico anionico a ponte BH_2

Il precursore del legante **1** è stato sintetizzato in due stadi seguendo una procedura già utilizzata in letteratura ^[29], anche per precursori analoghi con imidazolo; il primo stadio prevede una reazione in solido tra KBH_4 e 1,2,4-triazolo ad alte temperature. Il solido bianco che si ottiene, viene in seguito fatto reagire con bromuro di benzile per funzionalizzare il triazolo (**Figura 24**).

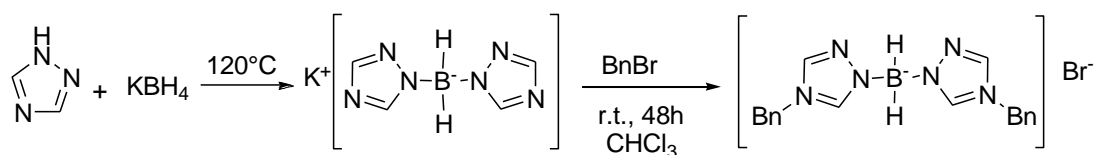


Figura 24: sintesi del precursore del legante a ponte BH₂

Il precursore del legante appena sintetizzato è molto igroscopico e quindi necessita di essere mantenuto costantemente sotto Argon.

Il corrispondente complesso di Ag(I) viene sintetizzato per reazione del sale precursore con Ag₂O (**Figura 25**). Questa reazione porta però ad una miscela di prodotti, come evidenziato dallo spettro ¹H-NMR relativo, dove si osservano chiaramente due set di segnali, uno maggioritario attribuibile al prodotto desiderato **1a**, l'altro ad un composto dalle caratteristiche simili.

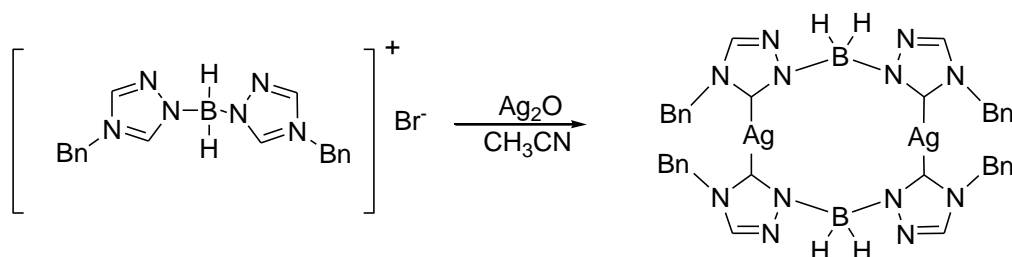


Figura 25: sintesi del complesso di Ag(I) (**1a**).

Il secondo set di segnali dovrebbe essere riconducibile ad un sottoprodotto di doppia benzilazione del legante (in posizione 2 e 4 del triazolo). Questo sottoprodotto ha caratteristiche di solubilità molto simili a quelle del complesso di Ag(I) e perciò risulta difficile da separare da quest'ultimo; inoltre la sua quantità tende ad aumentare col passare del tempo, indicando che il complesso di argento non è molto stabile. Quest'ultima osservazione è confermata anche dal fatto che la miscela contenente il complesso di argento come specie maggioritaria, appena sintetizzata, è di colore bianco/grigio, ma con il trascorrere del tempo diventa nera.

Nonostante il complesso di Ag(I) fosse contaminato sono stati effettuati alcuni tentativi di trasferimento del legante dicarbenico per transmetallazione all'oro(I), utilizzando [AuCl(SMe₂)] come precursore di Au(I) (**Figura 26**).

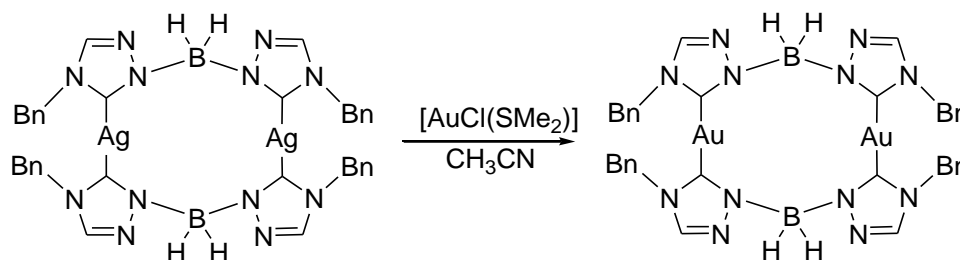


Figura 26: reazione di trasmetalazione dal complesso iniziale di Ag(I) (**1a**) al complesso di Au(I) (**1b**) finale.

Purtroppo anche il complesso di Au(I) isolato presenta un set di segnali relativi ad un prodotto di decomposizione. Non riuscendo quindi ad isolare un complesso puro di argento(I), si è deciso di evitare di trasferire questo legante a ponte BH₂ ad altri centri metallici.

Una alternativa possibile con questo tipo di leganti sarebbe quella di utilizzare una base esterna per deprotonare il sale di azolio e poi far reagire il carbene così ottenuto con un opportuno precursore metallico.

3.2 Complessi metallici con il legante dicarbenico anionico a ponte triazina

Come accennato nell'Introduzione, recentemente Strassner *et al.* hanno progettato e isolato una nuova tipologia di legante anionico a ponte 1,3,5-triazina.^[26] Il precursore del legante è stato ottenuto facendo reagire tert-butilimidazolo con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (**Figura 27**).

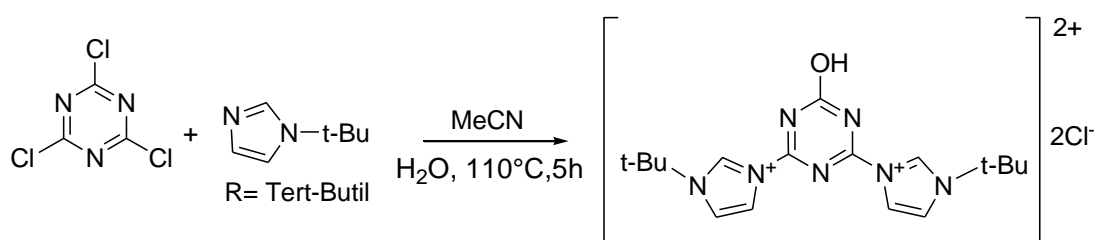


Figura 27: sintesi del precursore del legante a ponte triazina (**2**)

La procedura di sintesi è efficiente e i dati di caratterizzazione del prodotto coincidono con quelli riportati in letteratura. Per reazione del sale precursore con un eccesso di Ag₂O si ottiene un complesso dinucleare di Ag(I) in cui il legante dicarbenico è disposto a ponte fra i due centri metallici (**Figura 28**). È interessante osservare che l'ossido di argento non serve solo a deprotonare i carboni in posizione 2 degli anelli imidazolici, generando il carbene, ma anche a deprotonare il gruppo OH del ponte, generando così la carica negativa nel legante.

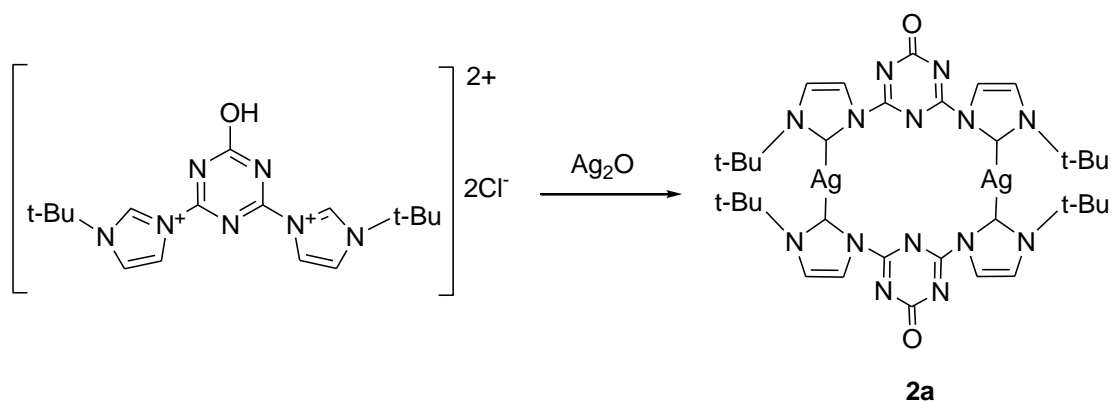


Figura 28: sintesi del complesso di Ag(I) (**2a**).

Il prodotto isolato è puro, come dimostrato dalla presenza di un solo set di segnali nello spettro $^1\text{H-NMR}$ (**Figura 29**), coincidente con quello atteso e riportato in letteratura.^[26]

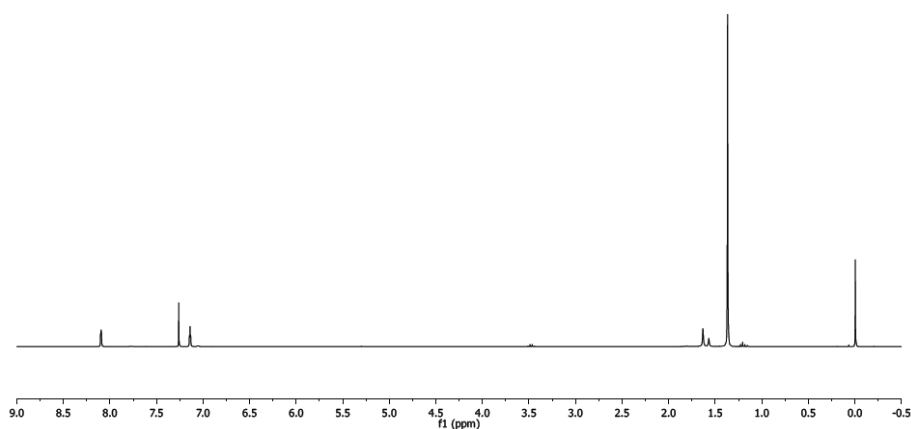


Figura 29: spettro $^1\text{H-NMR}$ per il complesso di Ag(I) (**2a**)

Il prodotto è stato inoltre caratterizzato attraverso uno spettro di massa dove si osserva che il complesso (**2a**) è effettivamente presente in soluzione e inoltre si registrano i seguenti segnali maggioritari (**Tabella 1**).

Tipo di frammento	Segnale
$\text{Ag}_2\text{L}_2\text{K}^+$	935.03
$\text{Ag}_2\text{L}_2\text{Na}^+$	919.09
$\text{Ag}_2\text{L}_2\text{H}^+$	897.05
LH_2^+	342.07

Tabella 1: tabella dei segnali maggioritari ottenuti nello spettro di massa per il complesso di Ag(I) (**2a**)

Il complesso di argento così ottenuto è stato successivamente utilizzato nelle reazioni di transfer del legante dicarbenico a centri metallici diversi, come ad esempio Au(I) e Cu(I), utilizzando come precursore di Au(I) il complesso $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ e come fonte di Cu(I) $[\text{CuBr}(\text{SMe}_2)]$ (**Figura 30**).

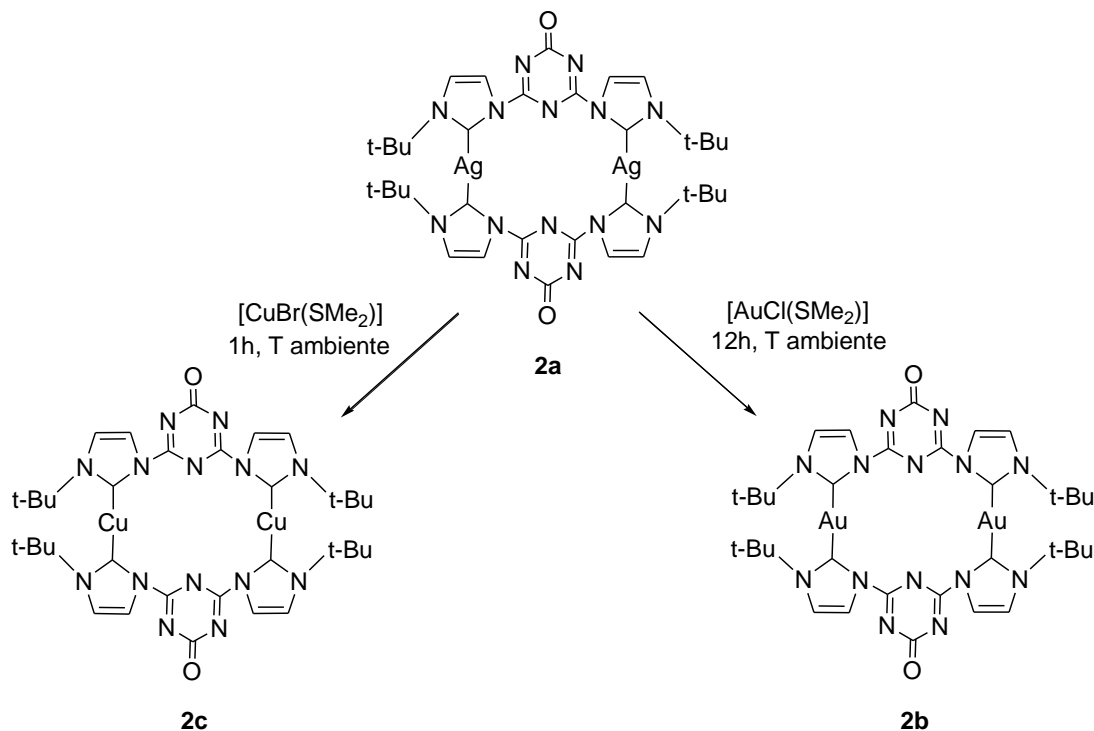


Figura 30: sintesi dei complessi di Au(I) (**2b**) e Cu(I) (**2c**) a partire dal complesso di Ag(I) (**2a**).

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ registrati per i tre complessi mostrano le risonanze attese per i gruppi funzionali presenti. Una conferma che le reazioni di trasferimento del legante dicarbenico sono avvenute si ottiene dal confronto tra gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei complessi (**Figura 31**), dove si notano i diversi chemical shift per i protoni in posizione 4 e 5 dell'anello imidazol-ilidenico del legante.

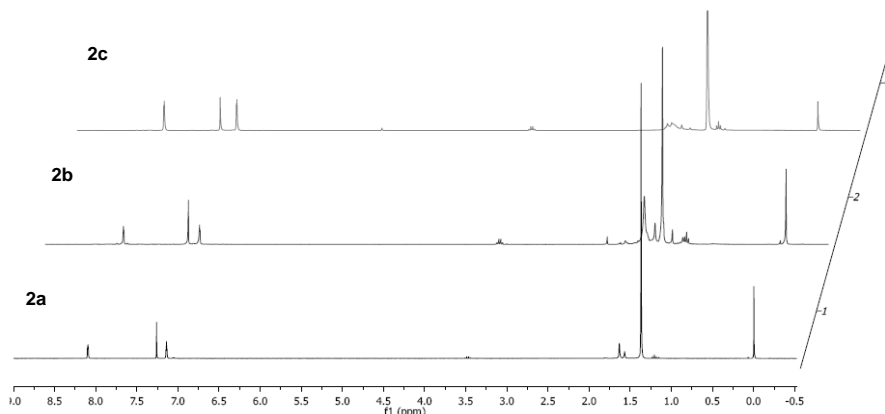


Figura 31: spettri $^1\text{H-NMR}$ caratteristici dei complessi di argento(I) (**2a**) (in nero), oro(I) (**2b**) (in grigio) e Cu(I) (**2c**) (in grigio chiaro) con legante a ponte triazina.

Durante questo lavoro di sintesi e caratterizzazione dei complessi di oro(I) e rame(I), è stato pubblicato, sempre dal gruppo di ricerca del prof. Strassner, un articolo sulla sintesi di complessi di Au(I) analoghi a quelli di argento^[30] I risultati, dove confrontabili, coincidono.

Per addizione ossidativa di bromo al complesso dinucleare dicarbenico di Au(I) (**2b**) è stato ottenuto un complesso dinucleare di oro(III) (**Figura 32**). La procedura sintetica adottata è quella già utilizzata per complessi dicarbenici analoghi, ovvero bromo in leggero eccesso (rapporto molare Br₂/Au 1.2) viene aggiunto ad una soluzione in acetonitrile del complesso dinucleare di Au(I); la reazione viene lasciata decorrere a temperatura ambiente per 12 ore al termine delle quali il volume della soluzione è ridotto a bassa pressione per rimuovere il bromo in eccesso. Il prodotto di reazione viene isolato aggiungendo etere etilico e caratterizzato attraverso ¹H-NMR e ESI-MS.

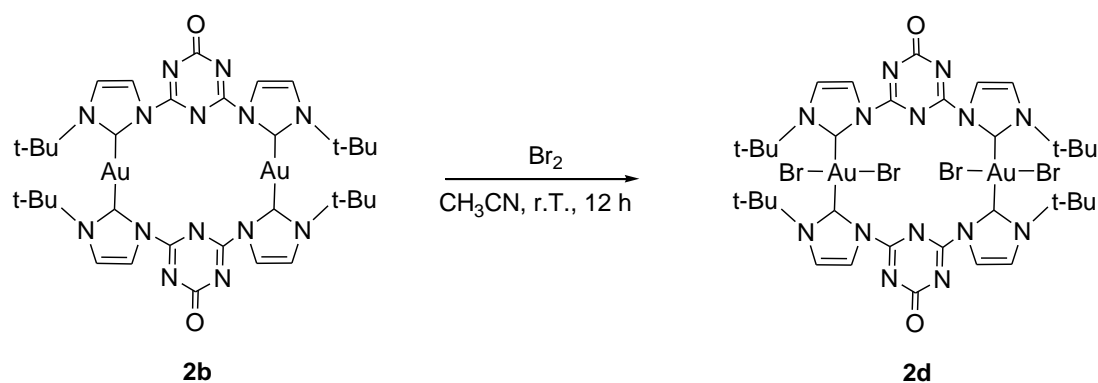


Figura 32: reazione di addizione ossidativa del complesso di Au(I).

Lo spettro ¹H-NMR registrato per il complesso **2d** mostra le risonanze attese per i gruppi funzionali presenti, che sono gli stessi dell'analogo complesso di Au(I). Dagli spettri ¹H-NMR è possibile verificare se l'ossidazione del centro metallico è avvenuta (**Figura 33,34**).

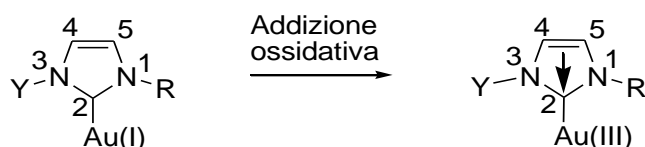


Figura 33: schema generale per spiegare il diverso chemical shift dei protoni e carboni dell'anello imidazol-ilidenico nei complessi di Au(I) e Au(III), dove con Y si intende la restante parte del legante dicarbenico.

A causa della maggiore acidità di Lewis del centro metallico di Au(III) rispetto all'Au(I), gli elettroni del doppio legame C=C presenti negli anelli imidazol-ilidenici dei leganti dicarbenici sono più delocalizzati sugli altri atomi dell'anello provocando uno shift a frequenze maggiori per i protoni legati ai carboni in posizione 4 e 5 dell'anello.

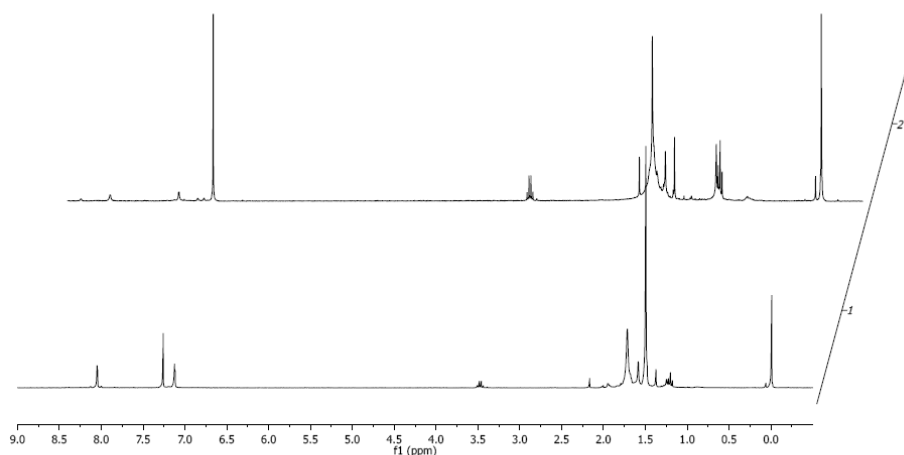


Figura 34: confronto spettri ^1H -NMR di Au(I) (**2b**) (in basso) e Au(III) (**2d**) (in alto).

Il prodotto è stato inoltre caratterizzato attraverso uno spettro di massa dove si osservano i seguenti segnali maggioritari (**Tabella 2**); il tipo di frammenti, con tre anioni bromuro coordinati, supporta ulteriormente l'ipotesi che nel complesso ottenuto l'oro sia nello stato di ossidazione +III.

Tipo di frammento	Segnale
$\text{Au}_2\text{L}_2\text{Br}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1332.76
$\text{Au}_2\text{L}_2\text{Br}_3$	1314.74

Tabella 2: segnali maggioritari del complesso di Au(III) sintetizzato.

Visti i buoni risultati ottenuti nella transmetallazione del legante dicarbenico a ponte triazinico dall'argento al rame(I) e all'oro(I), si è cercato di estendere questa procedura sintetica anche ad un centro metallico come l'iridio(III).

Il complesso dicarbenico di Ag(I) è stato fatto reagire in acetonitrile con il precursore di iridio(III) $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ in rapporto molare Ag:Ir 1.1 (**Figura 35**). L'idea era quella infatti di ottenere un complesso mononucleare ottaedrico di Ir(III) con coordinati un legante dicarbenico anionico (**2**), un legante pentametilciclopentadienilico e un cloruro.

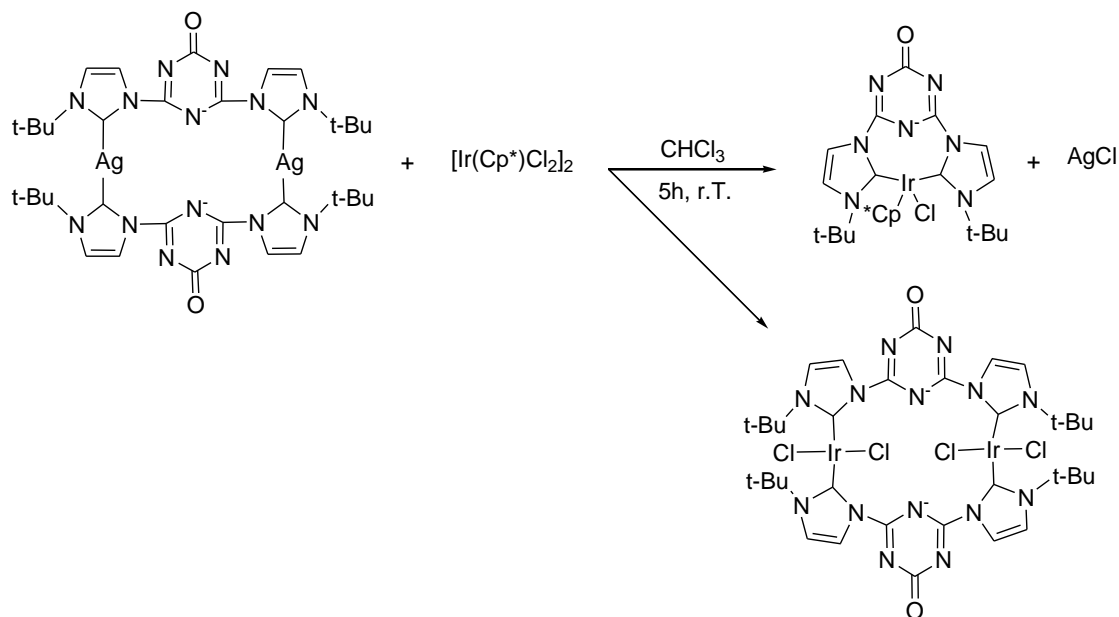


Figura 35: sintesi complesso di iridio(III).

Durante la reazione si è osservata la formazione di un solido bianco/grigio di AgCl, che è un buon indicatore dell'avvenuta reazione di transmetallazione. Si è ottenuto un prodotto di colore giallo, che è stato poi caratterizzato con $^1\text{H-NMR}$, ESI-MS e analisi elementare. I dati raccolti sono discordanti e non sufficienti per proporre una struttura univoca del prodotto (in **Figura 35** si riportano due dei possibili prodotti ottenibili): nello spettro $^1\text{H-NMR}$ non si osserva il segnale relativo ai protoni metilici del Cp^* , ma si osservano degli spostamenti dei chemical shift dei protoni dell'anello imidazol-ilidenico. D'altra parte l'analisi dello spettro ESI-MS suggerisce la formazione di un complesso dinucleare ma con il legante Cp^* ancora coordinato. Sono stati ottenuti dei cristalli adatti alla risoluzione della struttura tramite diffrazione ai raggi X, ma non è stato ancora possibile raccogliere i dati.

Il complesso di Cu(I) (**2c**) è stato testato come catalizzatore nelle reazioni di transfer di nitreni, ovvero in aziridinazione e nell'inserzione del frammento nitrenico in un legame C-H. Per la reazione di aziridinazione di stirene (**Figura 36**) sono state utilizzate le condizioni sperimentali, già ottimizzate in un precedente lavoro di tesi per complessi di rame(I) dinucleari con coordinati leganti dicarbenici neutri.^[37]

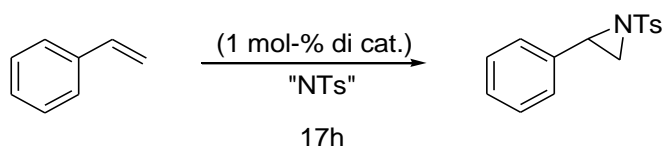


Figura 36: reazione di aziridinazione di stirene.

Le condizioni ottimizzate sono quelle riportate di seguito:

catalizzatore di rame, $[Cu] = 2 \text{ mol\%}$;

rapporto stirene/fonte di nitrene = 30/1;

fonte di nitrene = PhI=NTs (preformato o sintetizzato *in situ* a partire da TsNH₂ e PhI(OAc)₂ o PhIO);

solvente = acetonitrile;

temperatura = 50 °C.

I risultati ottenuti utilizzando il complesso di rame (**2c**) sono stati confrontati con quelli ottenuti con complessi dicarbenici a ponte riportati in letteratura.

I complessi presi in considerazione sono i seguenti (**Figura 37**):

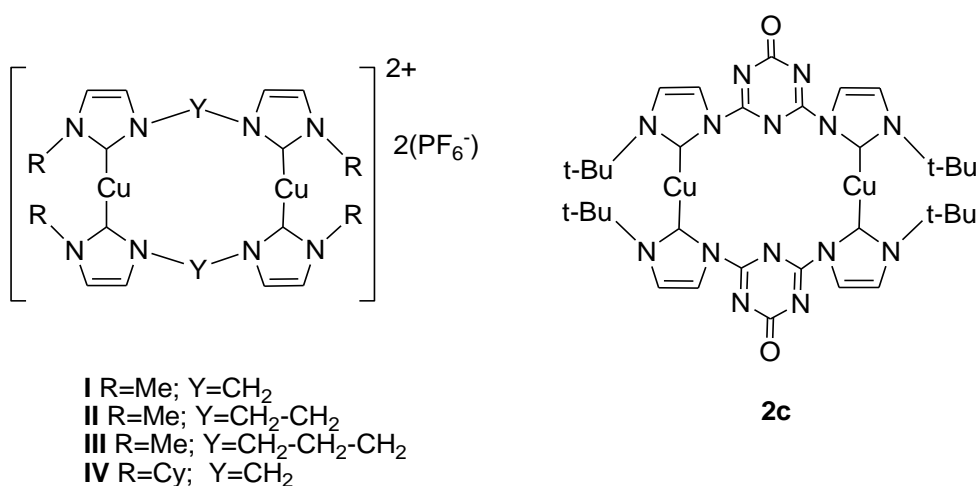


Figura 37: complessi utilizzati come catalizzatori nella reazione di aziridinazione dello stirene.

Di seguito viene riportata una tabella con le rese ottenute per i diversi complessi; in particolare il complesso **2c** risulta meno attivo dei complessi dinucleari a ponte alchilico. Va infatti sottolineato che per avere una resa accettabile è stato necessario aumentare la temperatura della prova catalitica a 70 °C; il complesso **2c** risulta infatti completamente inattivo a 50 °C.

Probabilmente il complesso **2c** risulta meno attivo a causa del maggiore ingombro sterico attorno al centro metallico. Anche nei complessi (**I**)-(IV) si osservava una certa dipendenza della attività catalitica dall'ingombro sterico attorno al centro metallico (si confronti ad esempio la prova 1 con la 4). Questi studi precedenti avevano fatto ipotizzare che l'allungamento del ponte e l'aumento di ingombro sterico alle estremità influisse negativamente sulla stabilità del complesso stesso.

Test	Catalizzatore	Fonte nitrene	T (°C)	Resa% ^a
1	I	PhI=NTs	50	76
2	II	PhI=NTs	50	67
3	III	PhI=NTs	50	35
4	IV	PhI=NTs	50	41
5	2c	PhI=NTs	50	0
6	2c	PhI=NTs	70	38

^a le rese sono state determinate tramite ¹H-NMR

Tabella 3: confronto tra le rese ottenute con diversi complessi di rame(I).

Il complesso **2c** è stato testato anche in una reazione di inserzione del frammento nitrenico in un legame CH (**Figura 38**). Anche in questo caso sono state utilizzate le condizioni ottimizzate in precedenza con i complessi (**I**)-(IV). L'inserzione del nitrene prevede la reazione di diossano con clorammina T come fonte di nitrene.

Le condizioni di reazione utilizzate sono le seguenti:

catalizzatore di rame, [Cu] = 10 mol%;

rapporto 1,4-diossano = 4 ml;

fonte di nitrene = clorammina T;

solvente = acetonitrile;

temperatura = 70 °C.

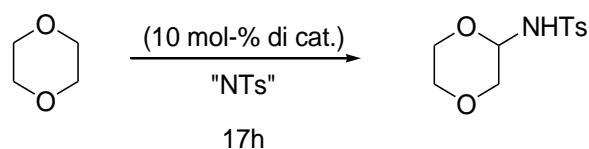


Figura 38: reazione di inserzione CH.

I risultati ottenuti per il complesso **2c** vengono anche in questo caso confrontati con quelli presenti in letteratura per il complesso (**I**).

Di seguito viene riportata una tabella con le rese ottenute con i due complessi; entrambi i complessi sono in grado di catalizzare la reazione di inserzione del nitrene nel legame CH. Anche in questo caso comunque il complesso **2c** mostra una attività catalitica inferiore rispetto al complesso dicationico dinucleare di rame (**I**).

Test	Catalizzatore	Fonte nitrene	T (°C)	Resa%
1	1	Cloramina T	70	51
2	2c	Cloramina T	70	34

Tabella 4: rese ottenute dalla reazione di inserzione legame CH con diversi catalizzatori.

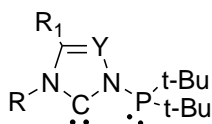
Questa differenza può essere dovuta all'ingombro sterico dei sostituenti legati all'anello imidazol-ilidenico del legante.

Alla luce dei risultati descritti finora, ovvero le difficoltà riscontrate nella sintesi di complessi con leganti dicarbenici anionici e i risultati catalitici poco incoraggianti, si è preferito studiare i leganti NHC-P sperando che la sintesi dei complessi fosse più semplice e che la loro attività catalitica nelle reazioni di transfer di nitreni fosse migliore.

3.3 Complessi metallici con leganti NHC-P

Come già riportato nell'Introduzione gli esempi di leganti NHC-P con un legame diretto N-P sono molto recenti e lo studio delle loro proprietà coordinanti verso metalli di transizione è ancora molto limitato. La sintesi di complessi metallici con questo tipo di leganti si inserisce nell'ambito di una collaborazione che è stata recentemente avviata fra il gruppo dove è stato svolto questo lavoro di tesi e l'Istituto di Chimica Organica dell'Accademia Nazionale delle Scienze, Ucraina a Kiev.

I leganti che sono stati presi in considerazione sono quelli riportati in **Figura 39**.



Im: R= Me; R₁= H; Y= CH

TriEt: R= Et; R₁= Ph; Y= N

TriPr: R= i-Pr; R₁= Ph; Y= N

Figura 39: Leganti carbenici NHC-P(**Im**, **TriEt** e **TriPr**) presi in considerazione in questo lavoro di tesi.

I leganti carbenici NHC-P sono poco stabili termicamente perché tendono a evolvere dando la migrazione del gruppo fosfinico dall'atomo di azoto al carbonio carbenico; questo comporta ovviamente che la sintesi dei corrispondenti complessi metallici debba avvenire a bassa temperatura (temperatura ambiente). Prendendo in esame le possibili strategie sintetiche note in letteratura per l'ottenimento di complessi carbenici, quella che dovrebbe dare i risultati migliori è basata sul transfer del legante carbenico dai corrispondenti complessi di argento. È stato dimostrato che per reazione dei sali di azolio precursori del

legante carbenico con Ag_2O in diclorometano a temperatura ambiente è possibile ottenere dei complessi dinucleari di argento(I) con il legante NHC-P a ponte fra due centri metallici (**Figura 40**).

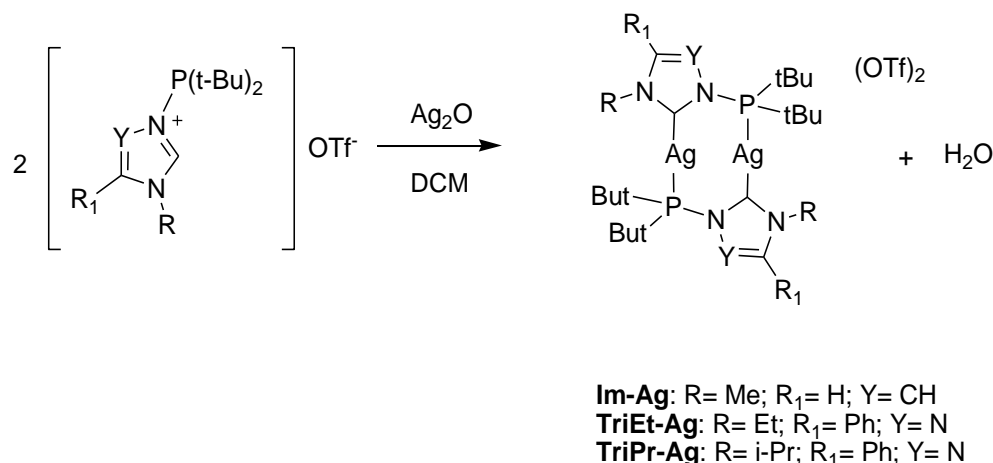


Figura 40: complessi di Ag(I) (**Im-Ag**, **TriEt-Ag** e **TriPr-Ag**) con leganti-NHC-P, presi in considerazione in questo lavoro di tesi

3.3.1 Complessi di oro(I) con leganti NHC-P

I complessi di Au(I) con leganti NHC-P sono stati sintetizzati per reazione del corrispondente complesso di Ag(I) con $[\text{AuCl}(\text{SMe})_2]$ in acetonitrile per 12 ore a temperatura ambiente.

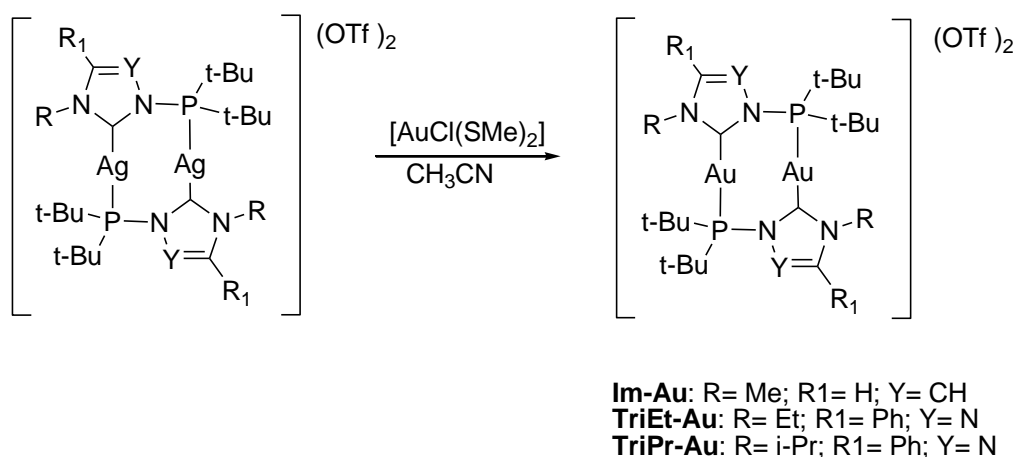


Figura 41: sintesi dei complessi di Au(I) (**Im-Au**, **TriEt-Au** e **TriPr-Au**) con leganti NHC-P.

I complessi di oro sono dei solidi bianchi, solubili in acetonitrile e sono stati caratterizzati attraverso analisi elementari, spettri ^1H -NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR e spettro ESI-MS.

La sintesi è molto efficiente e porta alla formazione di un'unica specie con buone rese (**Im-Au** 54%, **TriEt-Au** 53% e **TriPr-Au** 47%).

Negli spettri ^1H -NMR si osservano le risonanze attese per i gruppi funzionali presenti. A titolo di esempio si riporta in **Figura 42** il confronto fra lo spettri ^1H -NMR del complesso di argento **TriEt-Ag** e quello di oro **TriEt-Au**, come si può osservare, il chemical shift dei segnali e il loro pattern non cambia molto al variare del centro metallico.

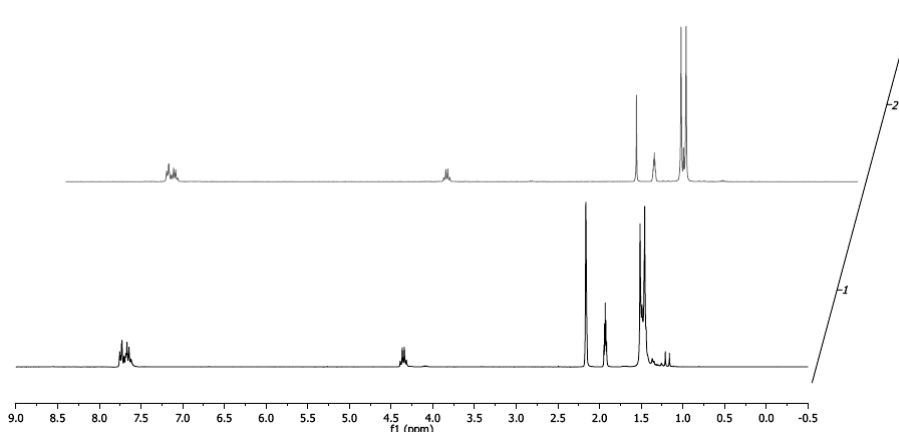


Figura 42: spettri ^1H -NMR relativi al complesso di argento (**TriEt-Ag** in basso) e al complesso di oro (**TriEt-Au** in alto).

Anche negli spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR le posizioni dei segnali relativi ai complessi di oro(I) sono analoghe a quelle osservate per il complesso di Ag(I) di partenza. La differenza maggiore si osserva nel chemical shift del carbonio carbenico (**Tabella 5**). I segnali dei carboni carbenici dei complessi **Im-Au**, **TriEt-Au**, **TriPr-Au** si trovano nell'intervallo di δ caratteristico per carboni carbenici coordinati a centri di oro(I) e sono in generale spostati a ppm maggiori di quelli coordinati all'argento(I).

	Ag	Au
Im	172	192.7
TriEt	174	199.1
TriPr	-	197.5

Tabella 5: segnali dei carboni carbenici presenti negli spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR dei complessi di argento e oro con leganti **Im**, **TriEt** e **TriPr**.

Dai dati in **Tabella 5** si osserva che le risonanze relative ai carboni carbenici negli spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR dei vari complessi di argento e oro si spostano a ppm maggiori per i complessi di oro, in analogia con quanto già osservato in letteratura.^[38] Inoltre i carboni carbenici dei complessi con l'unità triazol-ilidenica sono spostati di ca. 5 ppm a campi più bassi rispetto

agli analoghi segnali dei carboni nell'unità imidazol-ilidenica: questo suggerisce un maggior carattere basico dell'unità imidazol-ilidenica rispetto a quella triazol-ilidenica.

Lo spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR conferma l'ottenimento di una unica specie poiché è presente solo un segnale. I dati relativi ai diversi complessi di oro e il confronto con i corrispondenti complessi di argento è riportato in **Tabella 6**.

	Ag	Au
Im	117.6	131.3
TriEt	125.4	139.5
TriPr	129.5	142.4

Tabella 6: segnali osservati negli spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR dei complessi di argento e di oro con leganti **Im**, **TriEt** e **TriPr**.

In tutti i casi, il singoletto che si osserva è spostato di circa 14 ppm rispetto al segnale relativo al complesso di Ag(I) di partenza (**Figura 43**). Inoltre passando da argento(I) ad oro(I) cambia anche la molteplicità del segnale: nel caso dei complessi di argento il segnale si presenta come un "doppietto" dovuto all'accoppiamento dell'atomo di fosforo con l'argento che presenta due isotopi stabili (^{107}Ag e ^{109}Ag) caratterizzati da spin $\frac{1}{2}$.

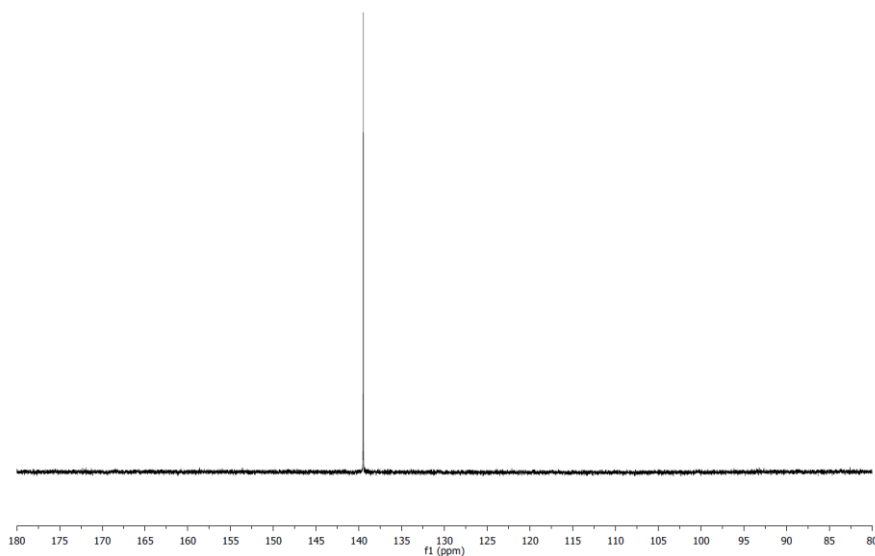


Figura 43: spettro del fosforo del complesso **TriEt-Au**.

Un'ulteriore conferma dell'effettiva formazione di un complesso dinucleare di Au(I) si osserva nello spettro di massa del complesso.

Tipo di frammento	Im-Au	TriEt-Au	TriPr-Au
$[\text{Au}_2\text{L}_2(\text{OTf})]^+$	995.07	1177.12	1205.15
$[\text{Au}_2\text{L}_2]^{2+}$	423.21	514.26	528.26

Tabella 7: frammenti osservati nello spettro di massa dei complessi di oro (I) (**Im-Au**, **TriEt-Au** e **TriPr-Au**)

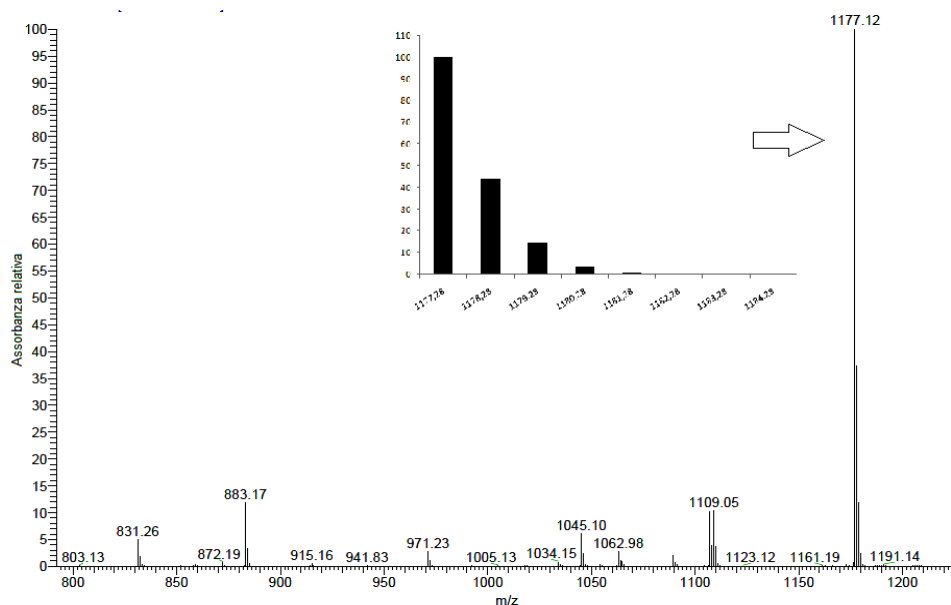


Figura 44: spettro di massa e simulazione dello spettro del frammento a 1177 m/z derivante dal complesso **TriEt-Au**.

L'attribuzione dei segnali è stata confermata mediante simulazione del pattern isotopico che come si osserva in **Figura 44** coincide perfettamente con quello sperimentale.

Come si osserva dalla **Figura 44** la frammentazione dei complessi di oro è bassa e questo indica che sono caratterizzati da una stabilità piuttosto elevata.

3.3.2 Determinazione ai Raggi X delle strutture dei complessi di oro(I)

Cristalli dei complessi **Im-Au** e **TriEt-Au** adatti alla determinazione della struttura ai raggi X sono stati ottenuti per lenta diffusione di etere etilico in una soluzione dei complessi in acetonitrile.

Come atteso la struttura del complesso **Im-Au** (**Figura 45**) è simile a quella del corrispondente complesso di argento **Im-Ag**. Il complesso di oro ha una struttura dinucleare con i due leganti carbenici disposti a ponte tra due centri metallici.

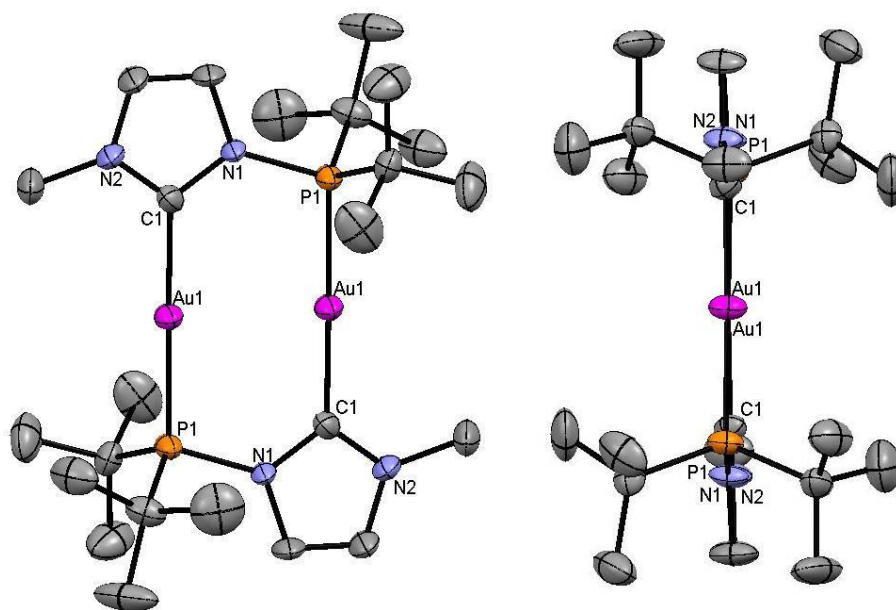


Figura 45: rappresentazione ORTEP (50% di probabilità) del complesso **Im-Au**. Per chiarezza vengono omessi gli atomi di idrogeno e gli anioni triflato.

Le distanze e gli angoli di legame più significativi sono riportati in **Tabella 8**.

Atomi legati	Distanze Å	Angoli	°
C1-N1	1.347(8)	N1-C1-N2	106.8(5)
C1-N2	1.322(9)	C1-Au1-P1	177.5(2)
C1-Au1	2.061(7)	Au1-Au1'-C1	89.4(2)
P1-Au1	2.299(2)	Au1-Au1'-P1	89.16(4)
P1-N1	1.756(5)	P1-N1-C1	125.5(4)
Au1-Au1'	2.8099(4)		

Tabella 8: angoli e distanze di legame osservate per la struttura a raggi X del complesso **Im-Au**.

Le lunghezze di legame sono leggermente più corte rispetto al complesso di argento: per esempio i legami M-C e M-P sono rispettivamente 2.061 Å e 2.299 Å nel complesso di oro e 2.146 Å e 2.398 Å nel complesso di argento. Queste lunghezze di legame sono comunque in accordo con quelle riportate in letteratura per complessi di oro(I) aventi nella sfera di coordinazione un carbene e una fosfina. La distanza oro-oro è molto corta, inferiore alla distanza oro-oro nell'oro elementare (2.88 Å): questo fa sì che si possa ipotizzare la presenza di interazioni aurofiliche d^{10} - d^{10} a guscio chiuso tra i due centri metallici.

La maggiore differenza tra il complesso di argento e quello di oro è il maggior grado di planarità di quest'ultimo come si vede a destra in **Figura 45**; la geometria di coordinazione

dei due centri di oro è perfettamente lineare ($C1-Au1-P1$ 177.5°) e gli atomi di oro e gli atomi di fosforo e gli anelli imidazol-ilidenici giacciono sostanzialmente sullo stesso piano. Nel corrispondente complesso di argento invece questa planarità non si osserva (**Figura 46**).

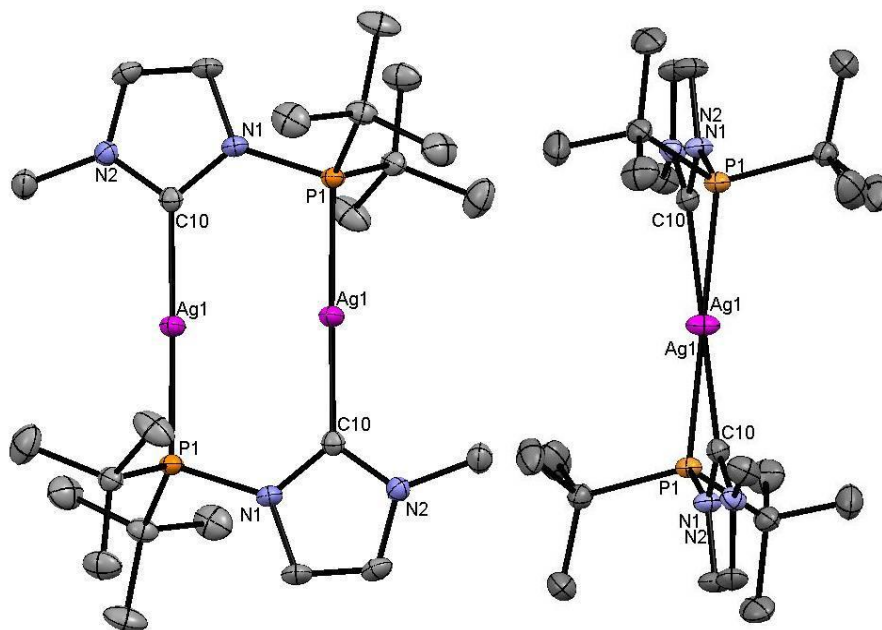


Figura 46: rappresentazione ORTEP (50% di probabilità) del complesso **Im-Ag**. Per chiarezza vengono omessi gli atomi di idrogeno e gli anioni triflato.

La struttura molecolare del complesso **TriEt-Au** (**Figura 47**) è stata anch'essa determinata attraverso diffrazione ai raggi X su singolo cristallo. Come atteso il complesso ha una struttura dinucleare con il legante NHC-P a ponte fra i due centri metallici. I due atomi di oro sono linearmente coordinati ($C1-Au1-P1$ 177.6°) come nel caso del complesso **Im-Au**. Anche le distanze di legame Au-C (2.03 \AA) e Au-P (2.28 \AA) sono molto vicine a quelle mostrate dal complesso **Im-Au**. La distanza oro-oro (2.8554 \AA) è invece leggermente maggiore rispetto a quella del complesso imidazol-2-ilidenico (2.8099 \AA): lo stesso trend per le distanze metallo-metallo era già stato osservato per i corrispondenti complessi di argento. Anche in questo caso la struttura del complesso di oro è più planare rispetto a quella del corrispondente complesso di argento; la differenza maggiore si ha nell'angolo C-M-P che è di 177.6° per l'oro e 166.9° per l'argento.

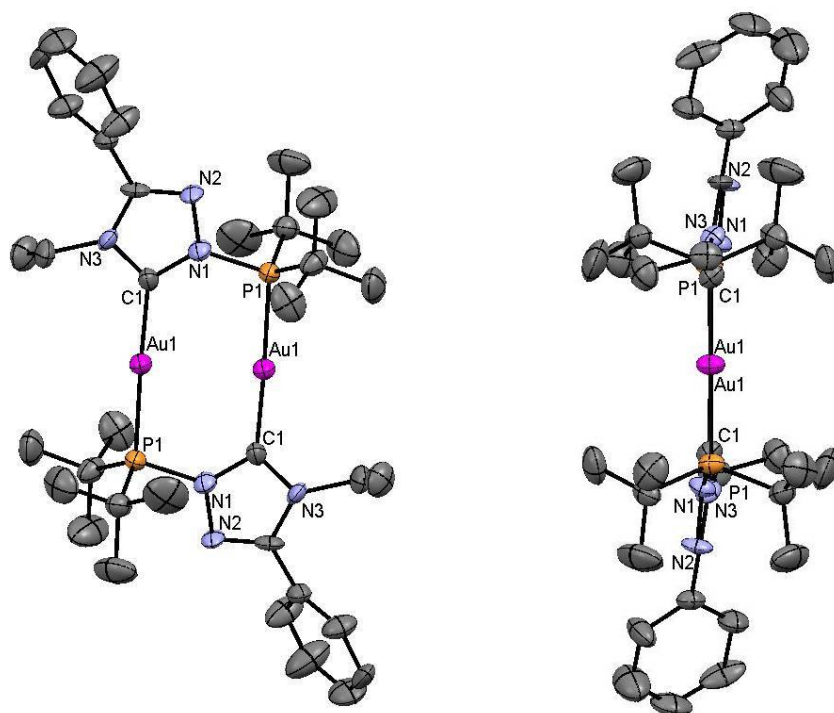


Figura 47: rappresentazione ORTEP (50% di probabilità) del complesso **TriEt-Au**. Per chiarezza vengono omessi gli atomi di idrogeno e gli anioni triflato.

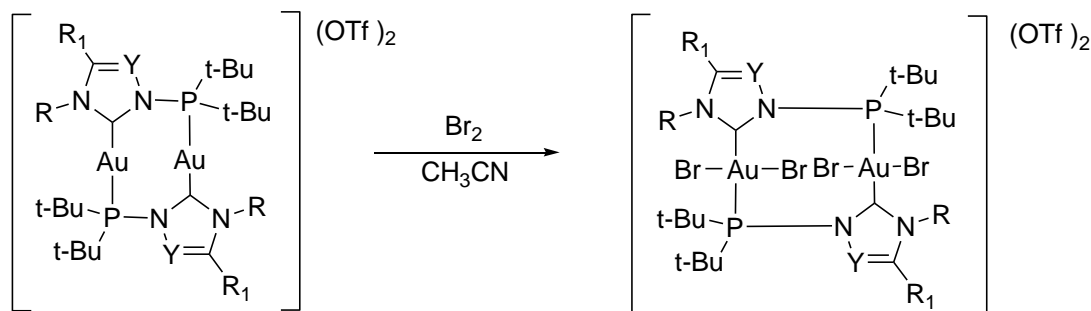
Le distanze e gli angoli di legame più significativi sono riportati in **Tabella 9**.

Atomi legati	Distanze Å	Angoli	°
C1-N1	1.38 (1)	N1-C1-N3	102.6(9)
C1-N3	1.35 (2)	C1-Au1-P1	177.6(3)
C1-Au1	2.03 (1)	Au1-Au1'-C1	88.5 (3)
P1-Au1	2.288(3)	Au1-Au1'-P1	89.45(8)
P1-N1	1.75 (1)	P1-N1-C1	125.9(8)
Au1-Au1'	2.855(7)		

Tabella 9: angoli e distanze di legame osservati nella struttura a raggi X del complesso di oro **TriEt-Au**.

3.3.3 Prove preliminari di ossidazione dei complessi di oro(I) con leganti NHC-P con bromo

I complessi dinucleari di Au(I) (**Im-Au** e **TriEt-Au**) sono stati fatti reagire con bromo in eccesso in un tubo NMR per verificare il tipo di prodotto ottenibile nella reazione di addizione ossidativa (**Figura 48**)



Im-Au: R= Me; R1= H; Y= CH
TriEt-Au: R= Et; R1= Ph; Y= N
TriPr-Au: R= i-Pr; R1= Ph; Y= N

Figura 48: reazione di addizione ossidativa di bromo ai complessi di oro(I) con leganti NHC-P.

In un tubo NMR, a una soluzione in acetonitrile deuterato del complesso dinucleare di Au(I), si aggiunge bromo in eccesso e si registrano immediatamente gli spettri ^1H NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR.

Nello spettro ^1H NMR della miscela con **Im-Au** sono presenti tutti i segnali caratteristici dei gruppi funzionali presenti nel complesso, inoltre si osserva uno shift dei segnali dei protoni in posizione 4 e 5 dell'anello imidazol-ilidenico del legante a frequenze maggiori (**Figura 49**).

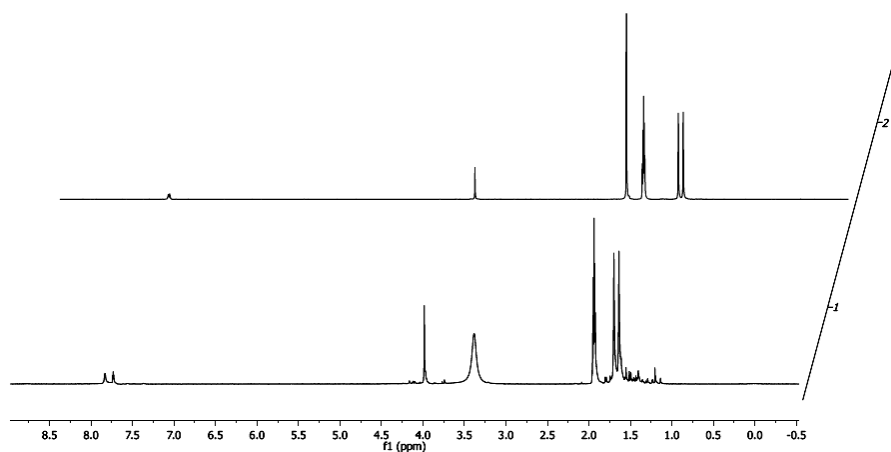


Figura 49: confronto tra gli spettri protonici del complesso Au(I) (**Im-Au**) (in alto) e del complesso di Au(III) ottenuto per addizione ossidativa di bromo a quest'ultimo (in basso).

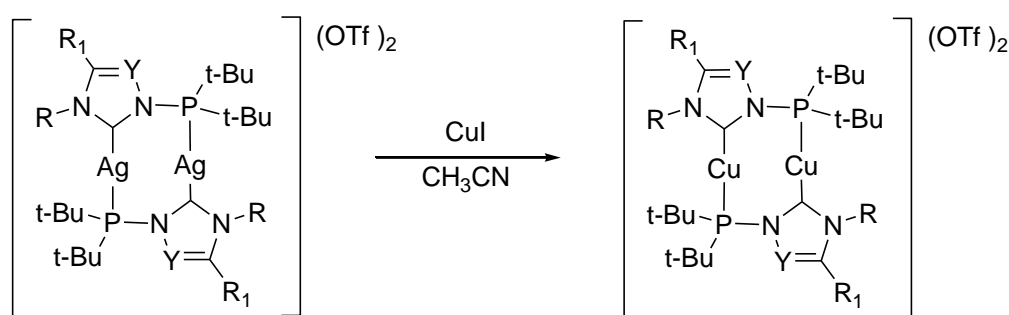
Come osservato in precedenza questo spostamento è caratteristico dei complessi ossidati; l'oro(III) avendo infatti un maggior carattere acido di Lewis rispetto all'oro(I) attrae densità elettronica dal doppio legame dell'anello eterociclico (**Figura 33**).

Questo complesso di Au(III) non è stabile in soluzione e con il passare del tempo si osservano dei segnali attribuibili a prodotti di decomposizione. Questo non ha permesso di registrare lo spettro iniziale $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso di oro(III).

La reazione di ossidazione del complesso **TriEt-Au** porta fin da subito a numerosi prodotti, come risulta dallo spettro protonico, dove sono osservabili almeno tre set di segnali relativi a tre gruppi etilici del legante.

3.3.4 Complessi di rame(I) con leganti NHC-P e prove catalitiche

Anche con i leganti NHC-P è stata studiata la reazione di trasferimento del legante carbenico dal complesso di argento ad un precursore di rame. I complessi di Cu(I) sono stati sintetizzati facendo reagire il complesso di Ag(I) con un eccesso di CuI in acetonitrile (**Figura 50**).



Im-Cu: R= Me; R1= H; Y= CH
TriEt-Cu: R= Et; R1= Ph; Y= N

Figura 50: reazione di transmetalazione per la sintesi dei complessi di rame **Im-Cu** e **TriEt-Cu**.

Il complesso **Im-Cu** è stato caratterizzato attraverso spettro ^1H -NMR e analisi elementare. Nello spettro protonico si osservano tutte le risonanze relative ai gruppi funzionali presenti nel legante e in particolare si osserva uno shift a frequenze minori dei singoletti caratteristici dei protoni presenti in posizione 4 e 5 dell'anello imidazol-ilidenico, rispetto ai corrispondenti segnali nel complesso di partenza di argento. L'analisi elementare coincide con quella di una specie $[\text{Cu}_2(\text{NHC-P})_2(\text{OTf})_2]$. Purtroppo questo complesso è stato già ottenuto e pubblicato da Hofmann et al. in un articolo a metà settembre ^[39]; le caratterizzazioni effettuate coincidono con quelle pubblicate. La procedura sintetica adottata in questo lavoro di tesi sembra comunque più semplice rispetto a quella utilizzata da Hofmann che invece prevede la deprotonazione del precursore NHC-P con una base forte e che quindi potrebbe dare problemi di migrazione del gruppo fosfinico.

Con una procedura analoga a quella che ha permesso di isolare il complesso **Im-Cu**, si è cercato di sintetizzare anche il complesso di Cu(I) con il legante **TriEt** (**Figura 49**). In questo caso però si ottiene un complesso di rame instabile che non è stato possibile isolare puro. Lo spettro ^1H NMR del grezzo conferma comunque l'avvenuta transmetallazione del legante NHC-P.

L'attività catalitica del complesso di Cu(I) (**Im-Cu**), così come quella del complesso di rame descritto in precedenza, è stata valutata nella reazione di transfer di frammento nitrenico, ad olefine per dare aziridine o a diossano per dare inserzione del nitrene in un legame C-H. Le condizioni sperimentali per la reazione di aziridinazione di stirene (**Figura 51**) sono state già ottimizzate in un precedente lavoro di tesi e sono riportate nel paragrafo 3.2.

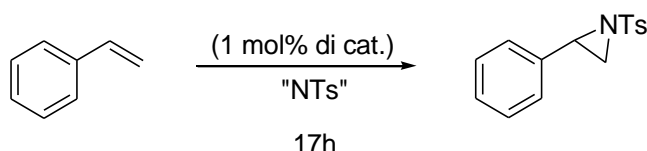


Figura 51: reazione di aziridinazione di stirene.

Il risultato ottenuto con questo complesso viene confrontato con quelli dei complessi dicarbenici riportati in letteratura e già riportati nel paragrafo 3.2 (**Figura 37**).

Test	Catalizzatore	Fonte nitrene	T (°C)	Resa% ^a
1	I	PhI(OAc) ₂ +H ₂ NTs	50	91
2	Im-Cu	PhI(OAc) ₂ +H ₂ NTs	50	93

^a le rese sono state determinate tramite ^1H -NMR

Tabella 10: confronto tra le rese ottenute con diversi complessi.

La resa ottenuta con il complesso (**Im-Cu**) è molto elevata e confrontabile con quella osservata con il complesso dicarbenico **I**.

Risultati confrontabili (**Tabella 11**) fra i due complessi si ottengono anche nella reazione di inserzione del frammento nitrenico in un legame C-H della molecola di diossano (**Figura 52**).

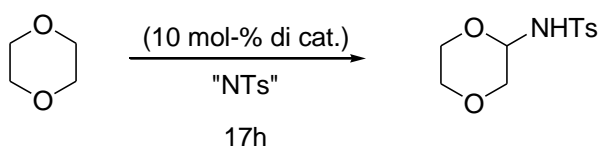


Figura 52: reazione di inserzione CH.

Test	Catalizzatore	Fonte nitrene	T (°C)	Resa%
1	1	Cloroamina T	70	51
2	Im-Cu	Cloroamina T	70	42

Tabella 11: rese ottenute dalla reazione di inserzione legame CH con diversi catalizzatori.

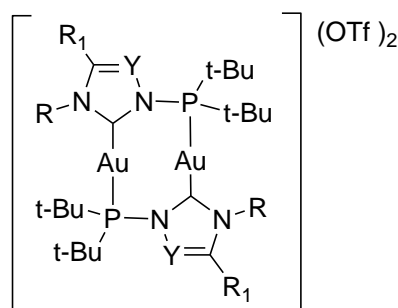
Questi risultati catalitici con il complesso **Im-Cu** sono incoraggianti e vanno intesi come preliminari. Le condizioni di catalisi in questo caso non sono state ottimizzate per lo specifico complesso, ma sono state utilizzate quelle standard già usate con complessi dicarbenici di rame(I). Le condizioni catalitiche potrebbero essere ulteriormente migliorate ad esempio diminuendo la temperatura a cui effettuare la reazione o la quantità di catalizzatore. Sarà inoltre necessario effettuare uno studio cinetico per verificare la stabilità del complesso **Im-Cu** in soluzione nelle condizioni di catalisi; questo dovrebbe permettere anche di ottimizzare i tempi della reazione.

Va comunque sottolineato che questi dati confermano ancora una volta la somiglianza fra i leganti fosfinici e quelli carbenici: i risultati ottenuti nei due casi, ovvero con leganti NHC-P e con di-NHC sono infatti molto simili.

Capitolo 4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati con successo complessi di metalli del gruppo 11 con leganti fosfinocarbenici NHC-P. Come discusso nei capitoli precedenti, questa classe di leganti è molto recente ed è caratterizzata da una distanza fra le funzioni donatrici piuttosto piccola, dovuta alla presenza di un legame diretto tra l'azoto dell'eterociclo e il fosforo.

I complessi dinucleari di oro(I) (**Im-Au**, **TriEt-Au** e **TriPr-Au**) (**Figura 53**) sono stati ottenuti utilizzando come via di sintesi la transmetallazione del legante carbenico dai rispettivi complessi di argento(I).



Im-Au: R= Me; R1= H; Y= CH
TriEt-Au: R= Et; R1= Ph; Y= N
TriPr-Au: R= i-Pr; R1= Ph; Y= N

Figura 53: complessi dinucleari di oro(I) (**Im-Au**, **TriEt-Au** e **TriPr-Au**)

Due di questi complessi (**Im-Au** e **TriEt-Au**) sono stati caratterizzati anche attraverso determinazione della struttura ai raggi X per diffrazione su cristallo singolo. I complessi sono dinucleari dicationici, con i due atomi di oro dicoordinati con una geometria lineare, in linea con quanto atteso per un metallo in configurazione d^{10} ; in particolare ogni centro di oro è coordinato ad una funzione carbenica e una fosfinica. Si è osservato che la distanza intramolecolare Au-Au è molto corta (2.809 Å per **Im-Au** e 2.855 Å per **TriEt-Au**), decisamente inferiore rispetto a quella osservata in complessi di Au(I) con coordinati leganti dicarbenici. Questo dato appare interessante perché fa ipotizzare che nel complesso possano instaurarsi delle interazioni aurofiliche fra i due centri di oro, che potrebbero conferire al complesso stesso caratteristiche di luminescenza molto interessanti. In un futuro ci si propone quindi di investigare queste proprietà, proponendosi di trovare se possibile una relazione fra la distanza fra i due centri metallici e la resa quantica di emissione.

Con una procedura di transmetallazione simile a quella utilizzata per la sintesi dei complessi di oro(I), sono stati sintetizzati anche complessi di rame(I). La stabilità dei complessi ottenuti dipende dal tipo di legante carbenico coordinato, e in particolare solo il complesso **Im-Cu** si è dimostrato stabile nel tempo, mentre **TriEt-Cu** si decompone durante le fasi di purificazione.

Il complesso **Im-Cu** è stato testato come catalizzatore in reazioni di transfer di un frammento nitrenico, nello specifico nella aziridinazione di stirene e nell'inserzione del nitrene in un legame C-H del diossano. Il complesso con leganti NHC-P è in grado di catalizzare le suddette reazioni con rese elevate e confrontabili con complessi dicarbenici di rame(I) presenti in letteratura. Questo conferma ancora una volta la somiglianza tra leganti fosfinici e leganti carbenici. Infine come accennato nel capitolo precedente questi dati sono da intendersi come preliminari poiché le condizioni di catalisi utilizzate non sono state ottimizzate per il complesso specifico. Inoltre sarà necessario effettuare uno studio cinetico per verificare la stabilità del complesso di rame(I) **Im-Cu** con legante fosfinocarbenico ed ottimizzare anche i tempi di reazione.

Con leganti dicarbenici anionici sono stati invece ottenuti risultati poco soddisfacenti. In particolare, con il legante a ponte BH_2 non è stato mai possibile ottenere complessi caratterizzati da un buon grado di purezza.

Per quanto riguarda invece i leganti a ponte triazina, sono stati sintetizzati i complessi di argento(I), rame(I) e oro(I). Il complesso di rame(I) isolato, è stato testato anch'esso nelle stesse reazioni di transfer di un frammento nitrenico viste in precedenza, ma ha dato delle rese di reazione piuttosto basse. In futuro bisognerebbe capire se questo dato è influenzato dall'elevato ingombro sterico del legante a ponte fra i due centri metallici, che possiede dei sostituenti tert-butilici, o dalla disattivazione del catalizzatore. Anche in questo caso ci si propone quindi di effettuare delle misure cinetiche.

Capitolo 5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 STRUMENTAZIONE

SPETTROFOTOMETRO IR	Bruker Tensor 27
SPETTROMETRO NMR	Bruker Avance 300
ESI-MS	LQC Finningan

Gli spettri ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, così come gli spettri bidimensionali HMBC NMR, sono stati registrati utilizzando uno spettrometro NMR Bruker Avance 300 MHz a trasformata di Fourier (300.13 MHz per ^1H , 75.46 MHz per ^{13}C e 121.49 MHz per ^{31}P). I chemical shift sono espressi in ppm prendendo come riferimento il residuo del solvente deuterato (nel caso di acetonitrile- d_3 e dmso- d_6) o il tetrametilsilano (nel caso di cloroformio- d_1). Le costanti di accoppiamento sono espresse in hertz (Hz). Le molteplicità dei picchi sono espresse tramite le sigle: s (singoletto), d (doppio), t (tripletto), q (quartetto), ept (eptetto) e m (multipletto).

I prodotti ottenuti nelle reazioni catalitiche sono stati identificati confrontando i dati di chemical shift con quelli di riferimento trovati in letteratura e le rese dei test sono state ottenute utilizzando uno standard interno (1,4-bis(trimetilsilil)-benzene).

Gli spettri di massa dei complessi sono stati registrati usando uno spettrometro LQC Finningan, con un flusso in soluzione di 10 ml al minuto, potenziale di capillare di 4,5 kV, temperatura del capillare riscaldato di 200°C e pressione di camera di vuoto di 10⁻⁵ torr in He, impiegando come solvente CH_3CN .

Le analisi elementari sono state effettuate presso il laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

I dati cristallografici per la determinazione delle strutture dei complessi (**Im-Au**) e (**TriEt-Au**) sono stati raccolti utilizzando le apparecchiature in dotazione presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

5.2 REAGENTI E SOLVENTI

CD ₃ CN	acetonitrile-d ₃ (99.8%)	Sigma-Aldrich
(CD ₃) ₂ SO	dimetilsolfossido-d ₆ (99%)	Sigma-Aldrich
D ₂ O	acqua deuterata (100%)	Sigma-Aldrich
CDCl ₃	cloroformio-d ₁ (99.8%, 0.03% TMS)	Sigma-Aldrich
CD ₃ OD	metanolo-d ₄	Sigma-Aldrich
Ag ₂ O	ossido di argento(I) (99%)	Sigma-Aldrich
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	etere etilico	Carlo Erba
C ₃ H ₄ N ₂	imidazolo	Sigma-Aldrich
C ₃ Cl ₃ N ₃ H ₃	2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina	Sigma-Aldrich
AuCl(SMe ₂)	cloro(dimetilsolfuro)oro(I)	Sigma-Aldrich
CH ₂ Cl ₂	diclorometano (99.9%)	Sigma-Aldrich
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	n-esano	VWR Prolabo
Br ₂	bromo (99.5%)	Sigma-Aldrich
CuI	ioduro di rame(I) (98%)	Sigma-Aldrich
CuBr(SMe ₂)	bromo(dimetilsolfuro)rame(I)	Sigma-Aldrich
C ₇ H ₇ ClINaO ₂ S 3H ₂ O	cloramina T (99%)	Sigma-Aldrich
C ₈ H ₈	stirene (99%)	Sigma-Aldrich
C ₄ H ₈ O ₂	1,4-diossano (99.5%)	BDH-Laboratory
C ₆ H ₅ I(O ₂ CCH ₃) ₂	iodobenzene diacetato (98%)	Sigma-Aldrich
C ₇ H ₉ NO ₂ S	p-toluensulfunammide (99%)	Fluka
KBH ₄	potassio boroidruro	Sigma-Aldrich
C ₂ H ₂ N ₃	triazolo	Fluka
C ₇ H ₇ Br	bromuro di benzile	Sigma-Aldrich

I reagenti commercialmente a disposizione sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Per utilizzare la cloramina T come fonte di nitrene, è stato necessario disidratarla poiché commercialmente è venduta triidrata. A questo scopo è sufficiente scaldare la cloramina T commerciale a 60°C e a pressione ridotta per 6 ore.

I reagenti e i complessi non commercialmente disponibili ma già presenti in laboratorio sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione dopo caratterizzazione mediante spettri ¹H NMR.

Tert-butil imidazolo

¹H NMR (DMSO, 25°C, ppm): δ 7.75 (s, 1H, CH), 7.30 (s, 1H, CH), 6.91 (s, 1H, CH), 1.49 (s, 9H, CH₃).

[IrCp*Cl₂]₂ (Cp* = pentametilciclopentadienile)

¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, ppm): δ 1.59 (s, 30H, CH₃).

PhI=NTs (N-tosilimino-feniliodinano)

¹H NMR (CD₃OD, 25 °C, ppm): δ 6.45 (d, 2H, CH), 6.22 (d, 2H, CH), 5.98-6.12 (m, 3H, CH), 5.78 (d, 2H, CH), 3.35 (s, 3H, CH₃).

Tutte le sintesi sono state condotte in palloni a due o tre colli da 50 o 100 ml, in atmosfera inerte di Argon e sotto vigorosa agitazione. Le fasi di filtrazione e purificazione sono state condotte in assenza di aria, usando per i trasferimenti capillari in acciaio inossidabile.

5.3 SINTESI DEI PRECURSORI DEI LEGANTI

Vengono riportate di seguito le sintesi dei sali precursori dei leganti. Alcuni di questi prodotti sono già noti e per la loro sintesi si rimanda alle metodiche riportate in letteratura. Di seguito quindi si riporta la caratterizzazione del prodotto finale, utile per la discussione dei risultati.

Sintesi di bis(4-benzil-1,2,4-triazol-4-io-1-il)diidrobato-bromuro

Il precursore del legante dicarbenico (**1**) a ponte BH₂ è stato sintetizzato come riportato in letteratura.^[29,40]

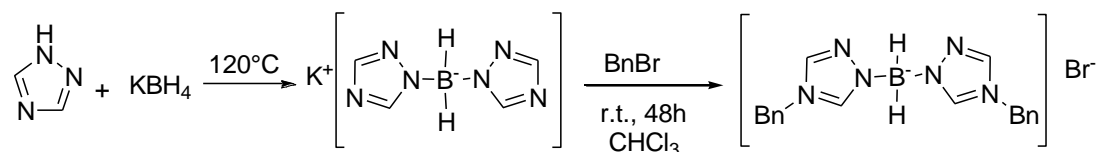


Figura 54: sintesi del sale precursore del legante (**1**)

Il precursore del legante (**1**) viene sintetizzato in due passaggi (**Figura 54**). Inizialmente viene sintetizzato il bis(1,2,4-triazolil)borato di potassio, facendo reagire KBH₄ (2.20 g, 40.8 mmol) con 1,2,4-triazolo (6.03 g, 86.9 mmol) in solido. La miscela dei due solidi viene scaldata a 100°C per far fondere il triazolo e poi mantenuta ad una temperatura di 120°C fino a quando termina lo sviluppo di idrogeno. La miscela viene quindi raffreddata a temperatura ambiente, ottenendo un solido bianco spugnoso, che viene lavato con tetraidrofurano per eliminare il triazolo in eccesso e in seguito essiccato a pressione ridotta. Il bis(1,2,4-triazolil)borato di potassio così ottenuto viene caratterizzato attraverso spettro ¹H NMR e analisi elementare.

¹H NMR (D₂O, 25°C, ppm): δ 8.26 (s, 1H, CH), 7.92 (s, 1H, CH).

Analisi elementare calcolata per C₂H₈BKN₆: C, 25.25; H, 4.24; N, 44.21%. Trovata: C, 24.22; H, 3.30; N, 40.77%.

Il precursore del legante (**1**) viene sintetizzato aggiungendo bromuro di benzile (6.61 g, 38.6 mmol) ad una soluzione di bis(1,2,4-triazolil)borato di potassio (3.00 g, 15.8 mmol) in cloroformio (20 ml). La miscela viene mantenuta in agitazione per 48 ore a temperatura ambiente. Il solido bianco che precipita, viene rimosso per filtrazione e la soluzione gialla ottenuta è evaporata a pressione ridotta fino ad ottenere un olio giallo. L'olio viene sciolto in 8 ml di diclorometano e alla soluzione vengono aggiunti 15 ml di etere etilico, fino ad ottenere un precipitato bianco. Il solido viene filtrato ed essiccato a pressione ridotta. Il prodotto isolato (71% del teorico) è caratterizzato attraverso spettro ^1H NMR.

^1H NMR (CD_3OD , 25°C , ppm): δ 8.26 (s, 2H, N-CH=N), 8.72 (s, 2H, N-CH=N), 8.28 (s, 2H, N-CH=N), 1.72 (s, 9H, CH_3).

Sintesi di 4,6-bis(1-tert-butylimidazolo-3-il)-1,3,5-triazina-2-olato-cloruro idrocloruro

Il precursore del legante (**2**) è stato sintetizzato per reazione di tertbutylimidazolo con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina seguendo la procedura riportata in letteratura.^[26]

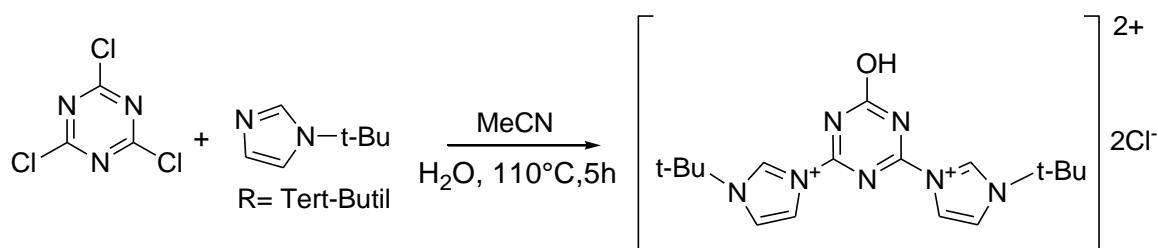


Figura 55: schema di sintesi del precursore del legante (**2**)

Una soluzione di tert-butylimidazolo (4.60 g, 37.0 mmol) in acetonitrile (10 ml) viene aggiunta goccia a goccia ad una soluzione di 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (1.84 g, 9.81 mmol) in acetonitrile (5 ml) raffreddata ad una temperatura di 0°C . Si osserva la immediata formazione di un precipitato bianco. La sospensione viene mantenuta per 30 minuti a temperatura ambiente, poi riscaldata a 60°C per 30 minuti, infine viene posta a riflusso a 110° per 5 ore. Il precipitato ottenuto viene filtrato, lavato con acetonitrile caldo e asciugato a pressione ridotta.

Il solido isolato (64% del teorico) viene caratterizzato mediante spettro ^1H NMR e analisi elementare.

^1H NMR (DMSO , 25°C , ppm): δ 10.14 (s, 2H, Im-CH), 8.72 (s, 2H, Im-CH), 8.28 (s, 2H, Im-CH), 1.72 (s, 9H, CH_3).

Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{O}$: C, 49.56; H, 6.12; N, 23.39 %. Trovata: C, 46.16; H, 6.08; N, 21.49%.

5.4 SINTESI DEI COMPLESSI CON IL LEGANTE DICARBENICO A PONTE BH₂

5.4.1 Sintesi di bis(4-benzil-1,2,4-triazol-4-io-1-yl)diidroboratione diargento(I) (**1a**)

Il complesso (**1a**) è stato sintetizzato, come riportato in letteratura ^[29], per reazione di ossido di argento(I) con il corrispettivo sale di diazolio, precursore del legante dicarbenico.

Il complesso (**1a**) è ottenuto per reazione del precursore del legante (**1**) (1.03 g, 2.51 mmol) e Ag₂O (0.90 g, 3.89 mmol) in acetonitrile (13 ml). La miscela è mantenuta sotto agitazione per 5 ore a temperatura ambiente, quindi filtrata su Celite per eliminare eventuale ossido di argento non reagito e sali di argento formati. Il filtrato viene concentrato a pressione ridotta e il prodotto è precipitato grazie all'aggiunta di 20 ml di etere etilico. Il solido bianco viene filtrato, essiccato a pressione ridotta e caratterizzato mediante ¹H NMR, spettro di massa. Lo spettro ¹H-NMR indica la presenza di due specie in rapporto molare circa 1:1.

I segnali relativi al complesso (**1a**) sono :

¹H NMR (DMSO, 25 °C, ppm): δ 8.57 (s, 4H, 3-CH), 7.21-7.09 (m, 20H, CH), 5.13 (s, 8H, CH₂). I segnali relativi al secondo prodotto sono : 9.01 (s, 2H), 7.51-7.21(m), 5.51-5.42 (d, 8H).

MS (ESI, m/z): il picco maggioritario è a 605 m/z e corrisponde al frammento Ag(C₁₆H₁₅N₃)₂⁺ dove C₁₆H₁₅N₃ = 2,4-dibenzil-1,2,4-triazol-5-ilidene.

5.4.2 Sintesi di bis(4-benzil-1,2,4-triazol-4-io-1-yl)diidroboratione dioro(I) (**1b**)

Ad una soluzione del complesso (**1a**) (0.23 g, 0.30 mmol) in acetonitrile (8 ml), viene aggiunta lentamente una soluzione di [AuCl(SMe₂)] (0.18 g, 0.60 mmol) in acetonitrile (7 ml). La miscela viene lasciata reagire per 12 ore a temperatura ambiente, quindi filtrata su Celite per eliminare l'argento cloruro formatosi. Il filtrato viene concentrato a pressione ridotta, e il prodotto viene fatto precipitare con l'aggiunta di 20 ml di etil etere. Il solido viene filtrato ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso (**1b**) rosa isolato è caratterizzato mediante ¹H-NMR, analisi elementare e spettro di massa.

Lo spettro ¹H-NMR indica la presenza di due specie. I segnali relativi al complesso (**1b**) sono: ¹H-NMR (DMSO, 25 °C, ppm): δ 8.65 (s, 4H, 3-CH), 7.24-7.10 (m, 20H, CH), 5.18 (s, 8H, CH₂). I segnali relativi al secondo prodotto sono: 7.40-7.24 (m, CH), 5.40 (s, CH₂).

MS (ESI, m/z): il picco maggioritario è a 1042.95 [Au₂L₂H⁺].

Analisi elementare calcolata per $C_{36}H_{36}N_{12}Au_2B$: C, 41.09; H, 3.45; N, 15.97 %. Trovata: C, 45.78; H, 3.40; N, 10.16%.

5.5 SINTESI DEI COMPLESSI CON IL LEGANTE A PONTE 1,3,5-TRIAZINICO

5.5.1 Sintesi di di-[4,6-bis(1-tert-butylimidazolio-3-yl)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]-diargento(I) (2a)

Il complesso (**2a**) è stato sintetizzato, come riportato in letteratura^[26], per reazione di ossido di argento(I) con il corrispondente sale di diazolio, precursore del legante dicarbenico.

Una sospensione di 4,6-bis(1-tert-butylimidazolio-3-yl)-1,3,5-triazina-2-olate-cloruro idrocloruro (1.03 g, 2.5 mmol) e Ag_2O (0.70 g, 3.0 mmol) in diclorometano (15 ml) è stata mantenuta sotto agitazione per 24 ore, a temperatura ambiente e al riparo dalla luce. La miscela è stata quindi filtrata su Celite e il filtrato è stato concentrato a pressione ridotta. L'aggiunta di etere etilico (25 ml) provoca la precipitazione del prodotto desiderato sotto forma di solido marrone, che è stato filtrato, lavato con etere etilico (5 ml) ed essiccato a pressione ridotta. Il complesso (**2a**) è stato caratterizzato mediante 1H -NMR, spettro di massa e analisi elementare.

1H NMR ($CDCl_3$, 25 °C, ppm): δ 8.10 (s, 4H, CH), 7.14 (s, 4H, CH), 1.37 (s, 36H, CH_3).

Analisi elementare calcolata per $C_{34}H_{44}Ag_2N_{14}O_2$: C, 45.55; H, 4.95; N, 21.87 %. Trovata: C, 43.66; H, 4.89; N, 21.13%.

MS (ESI, m/z): 935.03 $[Ag_2L_2K]^+$, 919.09 $[Ag_2L_2Na]^+$, 897.05 $[Ag_2L_2H]^+$, 342.07 $[LH_2]^+$.

5.5.2 Sintesi di di-[4,6-bis(1-tert-butylimidazolio-3-il)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]dioro(I) (2b)

Ad una soluzione del complesso (**2a**) (227 mg, 0.22 mmol) in diclorometano (15 ml) è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di $[AuCl(SMe_2)]$ (120 mg, 0.46 mmol) in diclorometano (15 ml). La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione per 3 ore a temperatura ambiente, quindi filtrata su Celite per eliminare l' $AgCl$ formatosi. Il filtrato è stato quindi concentrato a pressione ridotta; il residuo è stato trattato con etere etilico (25 ml), portando alla precipitazione del prodotto desiderato. Il solido bianco è stato filtrato su Gooch, lavato con etere etilico (5 ml), essiccato a pressione ridotta ed infine caratterizzato mediante spettro 1H NMR.

1H NMR ($CDCl_3$, 25 °C, ppm): δ 8.05 (s, 4H, CH), 7.12 (s, 4H, CH), 1.50 (s, 36H, CH_3).

5.5.3 Sintesi di di-[4,6-bis(1-tert-butylimidazolio-3-yl)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide] dirame(I) (2c)

Ad una soluzione del complesso (**2a**) (400 mg, 0.22 mmol) in diclorometano (10 ml) è stato aggiunto in controcorrente di argon [CuBr(SMe₂)] (278 mg, 0.46 mmol). La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione per un'ora a temperatura ambiente, quindi filtrata su Celite per eliminare l'AgCl formatosi. Il filtrato è stato quindi concentrato a pressione ridotta fino a circa 3 ml; il residuo è stato trattato con etere etilico (25 ml), portando alla precipitazione del prodotto desiderato. Il solido verde chiaro è stato filtrato su Gooch, lavato con etere etilico (5 ml), essiccato a pressione ridotta ed infine caratterizzato mediante spettro ¹H NMR. ^[41]

¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, ppm): δ 7.94 (s, 4H, N-CH=N), 7.05 (s, 4H, N-CH=N), 1.34 (s, 36H, CH₃).

5.5.4 Sintesi di di-[4,6-bis(1-tert-butylimidazolio-3-il)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]tetrabromo-dioro(III) (2d)

Il complesso di oro(III) è stato sintetizzato a partire dal rispettivo complesso dicarbenico dinucleare di oro(I) (**2b**) mediante addizione ossidativa con Br₂.

Ad una soluzione del complesso di oro(I) (**2b**) (50 mg, 0.046 mmol) in 10 ml di acetonitrile, viene aggiunto Br₂ (2.5 eq) in controcorrente d'argon. La reazione viene lasciata decorrere per 12 ore a temperatura ambiente, e in seguito viene concentrata a pressione ridotta permettendo l'eliminazione del solvente e del Br₂ in eccesso. Si aggiungono quindi 10 ml di etere etilico per precipitare il prodotto, che viene filtrato, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il solido giallo ottenuto è stato caratterizzato mediante spettro ¹H NMR, analisi elementare e spettro di massa ESI.

¹H NMR (CDCl₃, 25 °C, ppm): δ 8.49 (s, 4H, N-CH=N), 7.67 (s, 4H, N-CH=N), 1.91 (s, 36H, CH₃).

Analisi elementare calcolata per C₃₄H₄₄Au₂O₂N₁₄Br₄: C, 29.29; H, 3.18; N, 14.06 %. Trovata: C, 26.27; H, 3.01; N, 11.61%.

MS (ESI, m/z): 1332.76 [Au₂L₂Br₃(H₂O)]⁺, 1314.74 [Au₂L₂Br₃]⁺.

5.5.5 Sintesi di Di-[4,6-bis(1-tert-butylimidazolio-3-yl)-5H-1,3,5-triazin-2-one-5-ide]diiridio(III) (2e)

Ad una soluzione del complesso (**2a**) (0.083 g, 0.09 mmol) in cloroformio (10 ml), viene aggiunta lentamente una soluzione del complesso [IrCp*Cl₂]₂ (0.065 g, 0.08 mmol) in

cloroformio (10 ml). La reazione viene lasciata decorrere per 5 ore a temperatura ambiente. In seguito si filtra la miscela di reazione e si concentra il filtrato a pressione ridotta fino ad un volume di circa 4 ml. Si aggiungono 20 ml di etere etilico per precipitare il prodotto. Il solido giallo viene filtrato, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso (**2e**) viene caratterizzato attraverso spettri ^1H NMR, analisi elementare, spettro di massa e spettro bidimensionale HMBC NMR.

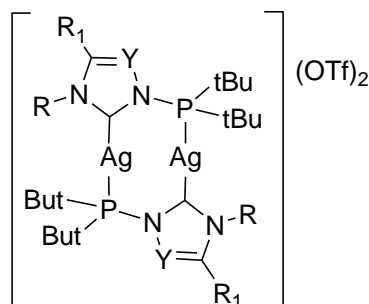
^1H NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 7.96 (s, 4H, N-CH=N), 7.37 (s, 4H, N-CH=N), 1.37 (s, 36H, CH_3).

Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Ir}_2\text{O}_2\text{N}_{14}\text{Cl}_4$: C, 40.39; H, 4.38; N, 14.03 %. Trovata: C, 39.71; H, 4.76; N, 14.75%.

MS (ESI, m/z): 1223.08 [$\text{Ir}_2\text{L}_2\text{Cl}_4 + \text{H}_2\text{O}$], 1066.04 [$\text{Ir}_2\text{LCl}_2\text{Cp}^*_2$], 973.98 [$\text{Ir}_2\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{OCp}^*\text{ClH}^+$], 704.11 [IrLCl_2H^+], 612.00 [$\text{IrC}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{OCp}^*\text{H}^+$].

5.6 SINTESI DI COMPLESSI CON I LEGANTI CARBENICI NHC-P

I complessi di Ag(I) con i leganti carbenici funzionalizzati con gruppi fosfinici (NHC-P) (**Figura 56**) sono stati sintetizzati presso l'Istituto di Chimica Organica dell'Accademia Nazionale Ucraina delle Scienze (Ucraina).^[35,36]



Im-Ag: R= Me; R_1 = H; Y= CH
TriEt-Ag: R= Et; R_1 = Ph; Y= N
TriPr-Ag: R= i-Pr; R_1 = Ph; Y= N

Figura 56: complessi di Ag(I)

Questi complessi di argento(I) sono già presenti in laboratorio e sono stati utilizzati previa caratterizzazione ^1H e ^{13}C NMR, ma senza ulteriore purificazione.

Complesso (Im-Ag)

^1H NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 7.66 (s, 1H, Im-CH), 7.55 (s, 1H, Im-CH), 3.96 (s, 3H, NCH_3), 1.45 (d, $^3J_{\text{P-H}}=16$ Hz, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 195.1 (NCN), 126.8 (Im-CH), 125.6 (Im-CH), 39.8 (NCH_3), 37.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 117.6 (d, $J_{\text{P-Ag}}=539$ Hz).

Complesso (TriEt-Ag)

^1H NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 7.76-7.62 (m, 5H, -Bz), 4.39-4.32 (m, 2H, CH_2), 1.59 (d, 3H, CH_3), 1.56 (d, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 179.8 (NCN), 157.1 (C-Ph), 131.8 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 124.3 (C-Ar), 121.2 (q, $J=320$, CF_3), 44.4 (CH_2), 37.9 (s, ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$)), 28.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 16.1 (CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 125.4 (d, $J_{\text{P-Ag}}=537$ Hz).

Complesso (TriPr-Ag)

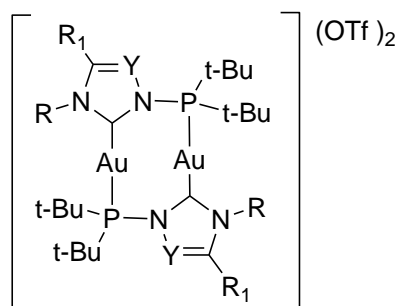
^1H NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 7.70-7.66 (m, 5H, -Bz), 4.73 (m, 2H, CH), 1.69 (d, 3H, CH_3), 1.50 (d, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 157.5 (C-Ph), 131.8 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 124.2 (C-Ar), 121.2 (q, $J=320\text{Hz}$, CF_3), 51.2 (CH_2), 38.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.8 (d, $J=10\text{Hz}$, CH_3), 24.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), il carbonio carbenico non è stato osservato.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 129.5 (d, $J_{\text{P-Ag}}=528\text{Hz}$).

5.6.1 Sintesi dei complessi di oro(I) con leganti NHC-P

I complessi di Au(I) con i leganti carbenici funzionalizzati con gruppi fosfinici (NHC-P) sintetizzati durante questo lavoro di Tesi sono riportati in **Figura 57**.



Im-Au: R= Me; R1= H; Y= CH

TriEt-Au: R= Et; R1= Ph; Y= N

TriPr-Au: R= i-Pr; R1= Ph; Y= N

Figura 57: complessi di oro(I) (**Im-Au**, **TriEt-Au** e **TriPr-Au**) sintetizzati.

5.6.1.1 Sintesi di bis[1-(di-ter-butilfosfino)-3-metil-3H-imidazolo-2-ilidene]dioro(I) bis(triflato) (Im-Au)

Ad una soluzione del complesso di argento(I) (**Im-Ag**) (45 mg, 0.046 mmol) in acetonitrile (10 ml) viene aggiunta lentamente una soluzione di $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ (29 mg, 0.098 mmol) in acetonitrile (13 ml). La reazione viene lasciata decorrere per 12 ore a temperatura ambiente,

sotto vigorosa agitazione. La miscela di reazione viene filtrata su Celite per eliminare l'argento cloruro formatosi. La soluzione ottenuta viene concentrata a pressione ridotta fino a un volume di 2 ml. Si aggiungono quindi 20 ml di etere etilico per precipitare il prodotto, che viene filtrato, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso bianco (**Im-Au**) isolato, 54% del teorico, è caratterizzato mediante ^1H NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, analisi elementare e spettro di massa.

Per lenta diffusione di etere etilico in una soluzione del complesso in acetonitrile, sono stati ottenuti cristalli adatti all'analisi ai raggi X.

^1H NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 7.66 (s, 2H, Im-CH), 7.65 (s, 2H, Im-CH) 3.97 (s, 3H, CH_3), 1.49 (d, $^3J_{\text{PH}}=18\text{Hz}$, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 192.7 (NCN), 127.2 (Im-CH), 126.3 (Im-CH), 40.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.8 (CH_3), 29.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), il carbonio del CF_3 non è stato osservato.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 131.332 (s).

Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{Au}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 27.27; H, 4.05; N, 4.90; S, 5.59%.

Trovata: C, 27.09; H, 4.11; N, 4.63; S, 5.28 %.

MS (ESI, m/z): 995 $[\text{Au}_2\text{L}_2(\text{OTf})]^+$, 423 $[\text{Au}_2\text{L}_2]^{2+}$.

5.6.1.2 Sintesi di Bis[1-(di-ter-butilfosfino)-4-etil-3-fenil-1,2,4-triazolo-5-ilidene]dioro(I) bis(triflato) (**TriEt-Au**)

Ad una soluzione del complesso di argento(I) (**TriEt-Ag**) (104 mg, 0.091 mmol) in acetonitrile (8 ml) viene aggiunta lentamente una soluzione di $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ (57 mg, 0.18 mmol) in acetonitrile (10 ml). La reazione viene lasciata decorrere per 12 ore a temperatura ambiente, sotto vigorosa agitazione. La miscela di reazione viene filtrata su Celite per eliminare l'argento cloruro formatosi. La soluzione ottenuta viene concentrata a pressione ridotta fino a un volume di 2 ml. Si aggiungono quindi 24 ml di etere etilico per precipitare il prodotto, che viene filtrato, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso bianco (**TriEt-Au**) isolato, 53% del teorico, è caratterizzato mediante ^1H NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, analisi elementare e spettro di massa.

Per lenta diffusione di etere etilico in una soluzione del complesso in acetonitrile, sono stati ottenuti cristalli adatti all'analisi ai raggi X.

^1H NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 7.79-7.66 (m, 5H, Ph), 4.43 (q, 2H, CH_2), 1.59 (m, 21H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{NCH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 199.1 (NCN), 158.3, (C-Ph), 133.2 (C_{Ar}) 130.4 (2C_{Ar}), 124.3 (C_{Ar}), 46.2 (CH_2), 40.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17.1 (CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 25°C , ppm): δ 139.5 (s).

Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{Au}_2\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 34.38; H, 4.25; N, 6.33; S, 4.82 %.

Trovata: C, 34.54; H, 4.19; N, 5.89; S, 4.74 %.

MS (ESI, m/z): 1177.12 $[\text{Au}_2\text{L}_2(\text{OTf})]^+$, 514.26 $[\text{Au}_2\text{L}_2]^{2+}$.

5.6.1.3 Sintesi di bis[1-(di-ter-butilfosfino)-4-isopropil-3-fenil-1,2,4-triazolo-5-ilidene]di oro(I) bis(triflato) (TriPr-Au)

Ad una soluzione del complesso di argento(I) (**TriPr-Ag**) (89 mg, 0.076 mmol) in acetonitrile (10 ml) viene aggiunta lentamente una soluzione di [AuCl(SMe₂)] (55 mg, 0.17 mmol) in acetonitrile (10 ml). La reazione viene lasciata decorrere per 12 ore a temperatura ambiente, sotto vigorosa agitazione. La miscela di reazione viene filtrata su Celite per eliminare l'argento cloruro formatosi. La soluzione ottenuta viene concentrata a pressione ridotta fino a un volume di 2 mL. Si aggiungono quindi 18 ml di etere etilico per precipitare il prodotto, che viene filtrato, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso bianco (**TriPr-Au**) isolato, 47% del teorico, è caratterizzato mediante ¹H NMR, ¹³C{¹H} NMR, ³¹P{¹H} NMR, analisi elementare e spettro di massa.

¹H NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ 7.75-7.65 (m, 5H, Ph), 4.82 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.82 (d, ³J_{H-P}=7Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.59 (d, ³J_{PH}=18Hz, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ 197.5 (NCN), 158.8 (C-Ph), 133.3 (C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 130.4 (C_{Ar}), 124.3 (C_{Ar}), 53.7 (CH(CH₃)₂), 41.1 (C(CH₃)₃), 29.1 (C(CH₃)₃), 25.6 (CH(CH₃)₂).

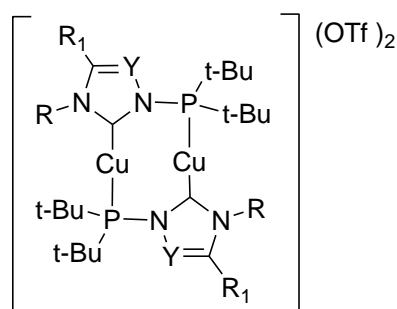
³¹P{¹H} NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ 142.4 (s).

Analisi elementare calcolata per C₄₀H₆₀Au₂F₆N₆O₆P₂S₂: C, 35.44; H, 4.46; N, 6.20; S, 4.72 %. Trovata: C, 34.08; H, 4.31; N, 6.27; S, 4.51 %.

MS (ESI, m/z): 1205.15 [Au₂L₂(OTf)]⁺, 528.26 [Au₂L₂]²⁺.

5.6.2 Sintesi dei complessi di rame(I) con leganti NHC-P

I complessi di Cu(I) con i leganti carbenici funzionalizzati con gruppi fosfinici (NHC-P) sintetizzati durante questa Tesi sono riportati in **Figura 58**.



Im-Cu: R= Me; R1= H; Y= CH
TriEt-Cu: R= Et; R1= Ph; Y= N

Figura 58: complessi di rame(I) (**Im-Cu** e **TriEt-Cu**) sintetizzati.

5.6.2.1 Sintesi di Bis[1-(di-ter-butilfosfino)-3-metil-3H-imidazolo-2-ilidene]dirame(I) bis(triflato) (Im-Cu)

Ad una soluzione del complesso di argento(I) (**Im-Ag**) (107 mg, 0.11 mmol) in acetonitrile (10 ml) viene aggiunto in controcorrente di argon CuI (42 mg, 0.22 mmol). La miscela di reazione viene protetta dalla luce e mantenuta sotto agitazione per 2 ore a temperatura ambiente. La sospensione ottenuta viene filtrata su Celite per eliminare l'argento cloruro formatosi. Il filtrato viene concentrato a pressione ridotta fino a un volume di circa 2 ml. Si aggiungono quindi 20 ml di etere etilico per precipitare il prodotto, che viene filtrato, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso bianco (**Im-Cu**) isolato, 64% del teorico, è caratterizzato mediante ^1H NMR, analisi elementare e spettro di massa. Le caratterizzazioni del complesso (**Im-Cu**) coincidono con quelle di un complesso identico avente però come controanione PF_6^- , apparso in letteratura durante lo svolgimento di questo lavoro di tesi.^[35,39]

^1H NMR (CD_3CN , 25 °C, ppm): δ 7.47 (s, 1H, CH), 7.36 (s, 1H, CH), 3.84 (s, 6H, CH_3) 1.31 (d, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 35.57; H, 5.27; N, 6.37; S, 7.31 %. Trovata: C, 34.40; H, 5.04; N, 6.04; S, 6.88 %.

MS (ESI, m/z): 727 $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{OTf})]^+$.

5.6.2.2 Sintesi di Bis[1-(di-ter-butilfosfino)-4-etil-3-fenil-1,2,4-triazolo-5-ilidene]dirame(I) bis(triflato) (TriEt-Cu)

Ad una soluzione del complesso di argento(I) (**TriEt-Ag**) (50 mg, 0.044 mmol) in acetonitrile (15 ml) viene aggiunto in controcorrente di argon CuI (20 mg, 0.107 mmol). La miscela di reazione così ottenuta viene protetta dalla luce e mantenuta sotto agitazione per 2 ore a temperatura ambiente. La sospensione ottenuta viene filtrata su Celite per eliminare l'argento cloruro formatosi. Il filtrato viene concentrato a pressione ridotta fino a un volume di circa 2 mL. Si aggiungono quindi 28 mL di etere etilico per precipitare il prodotto, che viene filtrato, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il complesso bianco (**TriEt-Cu**) isolato è caratterizzato mediante ^1H NMR.

Lo spettro NMR mostra i segnali attesi per

^1H NMR (CD_3CN , 25°C, ppm): δ 7.75-7.61 (m, 5H, Ph), 4.32 (q, 2H, CH_2), 1.42 (m, 21H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{NCH}_3$).

5.6.3 Prove preliminari di ossidazione dei complessi di oro(I) con leganti NHC-P in tubo NMR con bromo

I complessi di Au(I) con i leganti carbenici funzionalizzati con gruppi fosfinici (NHC-P) sono stati fatti reagire con bromo in largo eccesso in tubo NMR in acetonitrile deuterato.

Prova preliminare di ossidazione di Im-Au

In un tubo NMR, ad una soluzione del complesso di oro(I) (**Im-Au**) (5 mg) in CD₃CN è stato aggiunta una soluzione 0.1 M di Br₂ in CD₃CN (circa 70 µl). Sono stati quindi registrati spettri ¹H NMR e ³¹P{¹H} NMR.

¹H NMR (CD₃CN, 25 °C, ppm): δ 7.83 (s, 2H, CH), 7.73 (s, 2H, CH), 3.98 (s, 6H, CH₃), 1.67 (d, 36H, CH₃).

Prova preliminare di ossidazione di TriEt-Au

In un tubo NMR, ad una soluzione del complesso di oro(I) (**TriEt-Au**) (5 mg) in CD₃CN è stato aggiunta una soluzione 0.1 M di Br₂ in CD₃CN (circa 70 µl). È stato quindi registrato lo spettro ¹H NMR dove si osservano più specie in soluzione come evidenziato dalla presenza di tre gruppi etilici distinti.

Prova preliminare di ossidazione di TriPr-Au

In un tubo NMR, ad una soluzione del complesso di oro(I) (**TriPr-Au**) (5 mg) in CD₃CN è stato aggiunta una soluzione 0.1 M di Br₂ in CD₃CN (circa 70 µl). È stato quindi registrato lo spettro ¹H NMR dove si osservano più specie in soluzione come evidenziato dalla presenza di più CH del gruppo isopropilico e numerosi segnali nella zona 1.3-1.9 ppm.

5.6.4 Determinazione ai raggi X delle strutture dei complessi Im-Au e TriEt-Au

Le analisi XRD sono state eseguite presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova dalla Dott.ssa Arianna Lanza. I dati cristallografici per la determinazione delle strutture ai raggi X dei complessi **Im-Au** e **TriEt-Au** sono stati raccolti mediante un diffrattometro STOE Stadi IV, che utilizza la radiazione Mo-K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) ed è dotato di un rivelatore CCD Oxford Diffraction. È stata campionata un'intera sfera di spazio reciproco (con scansioni di 1° in ω e ψ e tempo di esposizione di 80 s), registrando un totale di 1380 fotogrammi. I software CrysAlis CCD e CrysAlis RED sono stati utilizzati per la raccolta dei dati e la determinazione della cella unitaria, mentre la correzione numerica dell'assorbimento

è stata effettuata con X-RED e X-Shape.^[42] Le fasi successive sono state condotte con WinGX^[43] usando Superflip^[44] per la risoluzione della struttura e SHELXL-97^[45] per il suo affinamento con il metodo dei minimi quadrati. Per tutti gli atomi (eccetto gli idrogeni) sono stati raffinati i parametri termici anisotropi mentre gli atomi di idrogeno sono stati collocati in posizione idealizzati ed in seguito raffinati isotropicamente.

Complesso	Im-Au	TriEt-Au
Formula	C ₂₄ H ₄₆ Au ₂ N ₄ P ₂ ·2(CF ₃ O ₃ S)	C ₃₆ H ₅₆ Au ₂ N ₆ P ₂ ·2(CF ₃ O ₃ S)
Peso molecolare	1144.69	1326.91
Sistema cristallino	Monoclinic	Orthorhombic
Gruppo spaziale	<i>P</i> ₂ ₁ /c	<i>P</i> bca
<i>a</i>/Å	8.0029(11)	14.6798(16)
<i>b</i>/Å	11.5009(15)	16.706(2)
<i>c</i>/Å	21.177(3)	20.104(3)
<i>α</i>/°	90.00	90.00
<i>β</i>/°	99.207(12)	90.00
<i>γ</i>/°	90.00	90.00
Volume, Å³	1924.0(5)	4930.3(11)
T (K)	298	296
Z	2	4
D_{calc}/g cm⁻³	1.976	1.788
F(000)	1104	2592
μ(Mo-Kα)/mm⁻¹	7.879	6.164
Riflessioni misurate	38734	32727
Rislessioni uniche	4136	5190
Riflessioni osservate [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	2493	2535
	[R _{int} = 0.0660]	[R _{int} = 0.1146]
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ (F) = 0.0280, <i>wR</i> ₂ (F ²) = 0.0474	<i>R</i> ₁ (F) = 0.0445, <i>wR</i> ₂ (F ²) = 0.0729
<i>R</i> [tutti i dati]	<i>R</i> ₁ (F) = 0.0563, <i>wR</i> ₂ (F ²) = 0.0493	<i>R</i> ₁ (F) = 0.1736, <i>wR</i> ₂ (F ²) = 0.1308
GOF su F²	1.00	1.00

Tabella 12: Dati cristallografici per i complessi Im-Au e TriEt-Au

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum (F_o)$$

$$wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$$

5.7 REAZIONE DI TRASFER DI NITRENE

5.7.1 Aziridinazione di stirene

In un pallone a due colli da 50 ml, sono introdotti nell'ordine la fonte di nitrene (N-tosilimino-feniliodinano o tosilammina insieme a iodosobenzene diacetato, 0.263 mmol) ed il catalizzatore ($[Cu] = 2 \text{ mol\%}$). Il sistema viene posto sotto atmosfera inerte di Ar e alla miscela di reazione vengono aggiunti il solvente (acetonitrile) e lo stirene (7.89 mmol). La miscela è mantenuta in agitazione per 17h a 50°C o 70°C. In seguito la miscela viene evaporata a pressione ridotta e al residuo ottenuto viene aggiunta una quantità nota di standard interno (1,4-bis(trimetilsilil)-benzene), per poi eseguire un'analisi tramite ^1H NMR in CDCl_3 .

Nella tabella seguente vengono riportate le condizioni sperimentali utilizzate per ciascun test catalitico.

Test e fonte di nitrene	Setacci	Solvente	T°C	Catalizzatore	Resa%
PhI=Ts (0.263 mmol)	No	CH_3CN (3 ml)	70	2c	38%
PhI(OAc) ₂ + H ₂ NTs (0.263 mmol)	No	CH_3CN (3 ml)	50	Im-Cu	93%

Tabella 13: condizioni sperimentali reazione di aziridinazione.

5.7.2 Reazioni di inserzione di nitrene nel legame C-H

In un pallone a due colli da 50 ml, sono introdotti nell'ordine la fonte di nitrene (cloroamina T, 0.263 mmol), il catalizzatore ($[Cu] = 10 \text{ mol\%}$) ed i setacci molecolari (4 Å, ca. 100 mg). Il sistema viene posto sotto atmosfera inerte di Ar e alla miscela di reazione vengono aggiunti il substrato (diossano). La miscela è mantenuta in agitazione per 17h a 70°C. In seguito la miscela viene evaporata a pressione ridotta e al residuo ottenuto viene aggiunta una quantità nota di standard interno (1,4-bis(trimetilsilil)-benzene), per poi eseguire un'analisi tramite ^1H NMR.

Nella tabella seguente vengono riportate le condizioni sperimentali utilizzate per ciascun test catalitico.

Test e fonte di nitrene	Setacci	Substrato	T°C	Catalizzatore	Resa%
Cloroamina T (0.263 mmol)	Si	Diossano (4ml)	70	2c	34%
Cloroamina T (0.263 mmol)	Si	Diossano (4ml)	70	Im-Cu	42%

Tabella 14: condizioni sperimentali reazione di inserzione di nitrene nel legame C-H

Capitolo 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4180-4182.
- [2] C. J. Garrison and W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3978-4008.
- [3] D. Bourrisou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39.
- [4] P. De Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 862-892.
- [5] J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 841-859.
- [6] P.J. Bernard, M.V. Barker, S.J. Berners-Price, B.W. Skelton, A.H. White, *Dalton Trans.*, **2004**, 1038-1047.
- [7] A. K. Nebioglu, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 884-895
- [8] K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3859–3884
- [9] K. H. Park, I. Ku, H. J. Kim, S. U. Son, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1673.
- [10] M. K. Samantaray, V. K. Katiyar, Pang, H. Nanavati, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1672.
- [11] J. C. Y. Lin, R.T.W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, and I. J. B. Lin, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3561–3598
- [12] P. J. Bernard, M.V. Baker, S.J. Berners-Price, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1889-1902
- [13] Y. Ozdemir, A. Denizci, H. T. Ozturk, B. Cetinkaya, *App. Organomet. Chem.*, **2004**, 18, 318-322
- [14] H. Schmidbaur, *Gold bulletin*, **2000**, 33 (1)
- [15] K. Matsumoto, N. Matsumoto, A. Ishii, T. Tsukuda, M. Hasegawa, T. Tsubomura, *Dalton Trans.*, **2009**, 6795-6801
- [16] S. Sanz, A. Azua, E. Peris, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 6339-6343.
- [17] A. Biffis, C. Tubaro, G. Buscemi, M. Basato, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 189-196
- [18] C. Tubaro, A. Biffis, R. Gava, E. Scattolin, A. Volpe, M. Basato, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Perez, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1367–1372.
- [19] S. T. Liddle, I. S. Edworthy, P. L. Arnold, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1732–1744.
- [20] L. P. Spencer, C. Beddie, M. B. Hall, M. D. Fryzuk, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5788-5803.
- [21] D. McGuinness, *Dalton Trans.*, **2009**, 6915-6923.
- [22] P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.*, **2006**, 3959-3971.
- [23] A. Wacker, C. G. Yan, G. Kaltenpoth, A. Ginsberg, A. M. Arif, R. D. Ernst, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 641, 195–202.
- [24] P. L. Arnold, A.C. Scarisbrick, A.J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.*, **2001**, 2340-2341.

- [25] W.F. Xu, X.W. Li, Y.Z. Li, X.T. Chen, Z.L. Xue, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 3800-3806.
- [26] A. Poething, T. Strassner, *Organometallics*, **2011**, 30, 6674-6684.
- [27] F. Chen, G.F. Wang, Y.Z. Li, X.T. Chen, Z.L. Xue, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 710, 36-43.
- [28] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3677–3707
- [29] G. Papini, G. Bandoli, A. Dolmella, G. G. Lobbia, m. Pellei, C. Santini, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1103-1106.
- [30] A. Poethig, T. Strassner, *Organometallics*, **2012**, 31, 3431-3434.
- [31] H. F. Perez, P. Etayo, A. Panossian, A. Vidal-Ferran, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2119–2176
- [32] P. Hofmann, P. Hanno-Igels, O. Bondarev, C. Jaekel, **US2010/0317866 A1**.
- [33] N. Stylianides, A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5948–5958
- [34] N. Tsoureas, A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, M. E. Light, *Organometallics*, **2003**, 22, 4750-4758
- [35] A. P. Marchenko, H. N. Koidan, A. N. Hurieva, O. V. Gutov, A. N. Kostyuk, C. Tubaro, S. Lollo, A. Lanza, F. Nestola, A. Biffis, *manoscritto in preparazione*.
- [36] A. P. Marchenko, H. N. Koidan, E. V. Zarudnitskii, A. N. Hurieva, A. A. Kirilchuk, A. A. Yurchenko, A. Biffis, A. N. Kostyuk., *Organometallics*, doi10.1021/om300872g.
- [37] R. Gava, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica, Università degli studi di Padova, Anno Accademico 2010/2011.
- [38] M. Baron, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica, Università degli studi di Padova, Anno Accademico 2009/2010.
- [39] E. Kühnel, I. V. Shishkov, F. Rominger, T. Oeser, P. Hofmann, *Organometallics*, doi10.1021/om300701u.
- [40] C. Janiak, T. G. Scharmann, H. Hemling, D. Lentz, J. Pickardt, *Chem. Ber.*, **1995**, 128, 235-244.
- [41] T. Strassner, A. Poethig, D. Hollah, **WO2011/026886 A1**.
- [42] X-RED. Data Reduction Program. STOE e Cie GmbH, Darmstadt, DE, **2001**. X-SHAPE. Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction. STOE e Cie GmbH, Darmstadt, DE, **1999**.
- [43] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, 32, 837-838
- [44] L. Platinus, G. J. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, **2007**, 40, 786-790
- [45] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **2008**, 64, 112-122.

Ringraziamenti:

Sono arrivata finalmente alla fine della tesi e devo dire che un po' mi dispiace, la vita da universitario non è poi così male, ma arrivata a questo punto i ringraziamenti sono doverosi.

Prima fra tutti ringrazio la mia Relatrice Cristina per essermi stata vicina in questo periodo di tesi con la sua esperienza e pazienza ha reso il lavoro più semplice e divertente. Ringrazio i Dottorandi e Assegnisti Andrea, Marco e Riccardo per essere sempre riusciti a farmi sorridere e ad aiutarmi anche nelle più piccole cose e per essere stati un grande supporto. Ne ringrazio uno in particolare per essere stato il mio Wall-E di fiducia Grazie. Ringrazio inoltre tutti i laureandi triennali e magistrali che in questi 8 mesi di tesi sono stati miei compagni di avventure e disavventure al quarto. Ringrazio la Mia Controrelatrice Laura per esserci stata ed aver prestato così tanto interesse a me e al mio lavoro.

Ringrazio gli amici dell'ottavo per aver reso la vita di laboratorio meno noiosa e soprattutto per avermi fregato minuti preziosi all'NMR. Ringrazio il magnifico Antonio per avermi accompagnata con la sua esperienza e per aver una soluzione ad ogni problema. Infine ringrazio il Prof. Basato e il Prof. Morvillo per essere stati per me come dei papà ed avermi fatto conoscere meglio il mondo.

Ringrazio la mia super Famiglia per essermi stata sempre vicino e per aver portato sempre pazienza anche la sera prima dell'ultimo esame.

Ringrazio il mio super Fratellino perché mi capisce sempre e perché mi fa sempre ridere.

Ringrazio i miei zii, i nonni, i cugini ecc. per i momenti passati assieme splendidi e per avermi sempre sostenuta in questa strada difficile.

Ringrazio i miei compagni di facoltà perché con loro ho condiviso tanto e in particolare ringrazio Teddy, Mery, Zanna, Wewi, Marzy e Momo perché loro mi conoscono di più e sanno per che cosa li ringrazio.

Ringrazio tutti i miei amici di casa CASELLE per avermi fatto uscire in questi anni e per essermi stati vicino come non mai. Ringrazio gli amici della parrocchia e dell'Avis per essere sempre uno stimolo a continuare a credere nella vita.

Infine ringrazio il Mio Lui perché porta sempre un sacco di pazienza, mi fa sentire importante anche quando mi sento uno straccio e mi rende, quando sto con lui, la persona più bella e felice di tutti i tempi (t.a.t.).

A tutti voi Rivolgo il mio Grazie più sincero.